

16.11.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

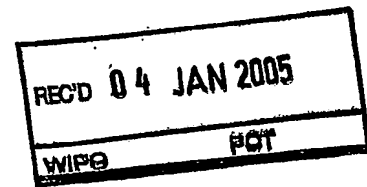
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 0 月 1 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 2 9 8 5 0 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 2 9 8 5 0 1]

出 願 人 キヤノン株式会社
Applicant(s):

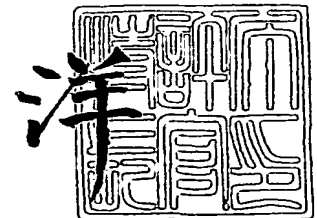


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 2 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川

**BEST AVAILABLE COPY**

出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 1 5 8 0 6

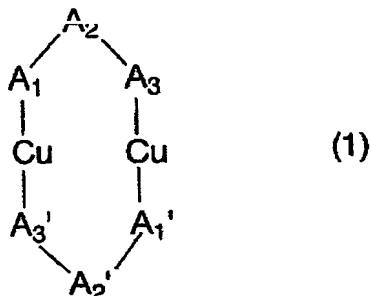
【書類名】 特許願
【整理番号】 0007982-01
【提出日】 平成16年10月13日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H05B 33/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 坪山 明
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 鎌谷 淳
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 古郡 学
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 岡田 伸二郎
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 滝口 隆雄
【特許出願人】
 【識別番号】 000001007
 【氏名又は名称】 キヤノン株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100096828
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 渡辺 敬介
 【電話番号】 03-3501-2138
【選任した代理人】
 【識別番号】 100110870
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 山口 芳広
 【電話番号】 03-3501-2138
 【連絡先】 担当
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-401821
 【出願日】 平成15年12月 1日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 004938
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0101029

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

下記一般式 (1) で示される部分構造式を有する 2 核の銅配位化合物を発光材料として用いることを特徴とする発光素子。

【化 1】

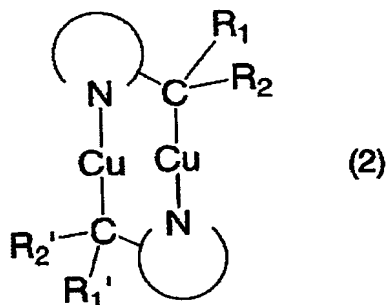


[式中、Cu は銅イオンであり、 $A_1 \sim A_3$ と $A_1' \sim A_3'$ は窒素、炭素、りん原子から選ばれる。]

【請求項 2】

前記銅配位化合物が、下記一般式 (2) で示されることを特徴とする請求項 1 に記載の発光素子。

【化 2】

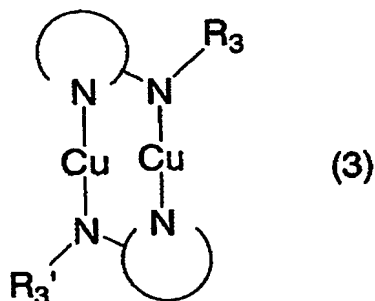


[式中、 R_1 , R_2 , R_1' , R_2' は、水素原子がハロゲンに置換されても良い炭素数 10 以下の分岐または直鎖状のアルキル基、置換基を有しても良い芳香環基、トリメチルシリル基、置換されても良いジアルキルアミノ基またはジアリールアミノ基であり、同じでも異なっても良い。N は、複素芳香環中のイミン基であり、該複素芳香環は、置換基を有しても良いピリジン環、ピリダジン環、ピラジン環、ピリミジン環、キノリン環、イソキノリン環、ピラゾール環、アザキノリン環、アザイソキノリン環から選ばれる。]

【請求項 3】

前記銅配位化合物が、下記一般式 (3) で示されることを特徴とする請求項 1 に記載の発光素子。

【化 3】

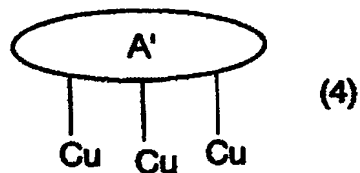


[式中、 R_3 、 R_3' は、水素原子がハロゲンに置換されても良い炭素数10以下の分岐または直鎖状のアルキル基、置換基を有しても良い芳香環基またはトリメチルシリル基であり、同じでも異なっても良い。Nは、複素芳香環中のイミン基であり、該複素芳香環は、置換基を有しても良いピリジン環、ピリダジン環、ピラジン環、ピリミジン環、キノリン環、イソキノリン環、ピラゾール環、アザキノリン環、アザイソキノリン環から選ばれる。]

【請求項4】

下記一般式(4)で示される部分構造式を有する3核の銅配位化合物を発光材料として用いることを特徴とする発光素子。

【化4】

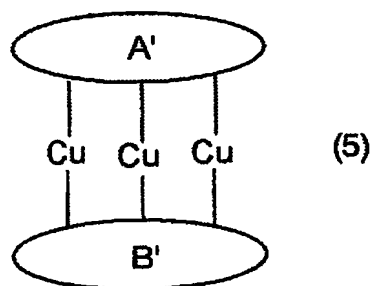


[式中、 Cu は銅イオンであり、 A' は3座配位子である。]

【請求項5】

前記銅配位化合物が、下記一般式(5)で示される部分構造式を有することを特徴とする請求項4に記載の発光素子。

【化5】

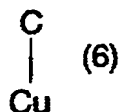


[式中、 B' は3座配位子であり、 A' と同じでも異なっても良い。]

【請求項6】

前記銅配位化合物が、下記一般式(6)で示される部分構造式を有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の発光素子。

【化6】



【請求項7】

前記銅配位化合物の銅原子間隔が3.2オングストローム以下であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の発光素子。

【請求項8】

前記銅配位化合物の銅が一価のイオンであることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の発光素子。

【請求項9】

発光層が前記銅配位化合物 1 0 0 % の部分を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の発光素子。

【書類名】明細書

【発明の名称】発光素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機化合物を用いた発光素子に関するものであり、さらに詳しくは、金属配位化合物を発光材料として用いることで安定した効率の高い発光素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機EL素子は、高速応答性や高効率の発光素子として、応用研究が精力的に行われている（非特許文献1）。

【0003】

銅配位化合物は、原料が安価なため、比較的安価に製造することが可能であり、銅配位化合物の性能を十分に引き出せば低コスト高性能な有機EL素子が可能になる。

【0004】

特許文献1、非特許文献2には、銅配位化合物を用いた有機EL素子が開示されている。しかしながら、これらのEL素子は、発光効率が著しく低く、素子の効率の記載が不十分であり、銅配位化合物の特性が十分に引き出せているとは考えにくく、ディスプレイや照明などに用いるには十分な性能のものではない。

【0005】

また、非特許文献2に用いられている銅配位化合物の発光材料の分子量が1600以上あり、分子量が大きすぎて昇華性が悪く、真空蒸着には、不向きである。

【0006】

また、非特許文献3～5には、本発明の一部の化合物と同じ構造を有する銅配位化合物が開示されているが、発光に関しては記載が全くない。

【0007】

非特許文献6には、本発明の銅配位化合物とは異なる3核の銅配位化合物に関する記載があり、それは発光性を有し、有機LEDへの応用が示唆されている。この銅原子は、分子内の銅原子間距離が3.22Å程度であり銅原子間の相互作用が強くない。この3核銅配位化合物は、蒸着は可能であるが、素子の発光特性（効率）や安定性は悪い。

【0008】

【特許文献1】特許第2940514号公報

【非特許文献1】Macromol. Symp. 125, 1~48 (1997)

【非特許文献2】Advanced materials 1999 11 No1
0 p852 Y. Ma et al.

【非特許文献3】Journal of Chemical Society Dalton Transaction 1991 p2859

【非特許文献4】Journal of Chemical Society Dalton Transaction 1983 p1419

【非特許文献5】Journal of Chemical Society Dalton Transaction 2001 p3069

【非特許文献6】Journal of American Chemical Society, 2003 125 (40) p12072

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、高発光効率・高安定性・低コストである発光材料を用いた発光素子を提供することを目的とする。

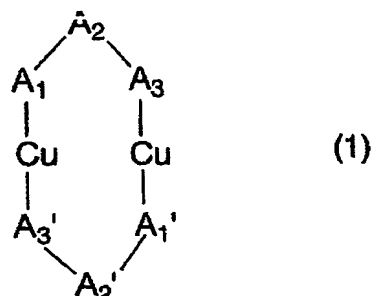
【課題を解決するための手段】

【0010】

すなわち、本発明の一の発光素子は、下記一般式(1)で示される部分構造式を有する2核の銅配位化合物を発光材料として用いることを特徴とし、前記銅配位化合物が、下記一般式(2)、(3)で示される部分構造式を有することが好ましい。

【0011】

【化1】

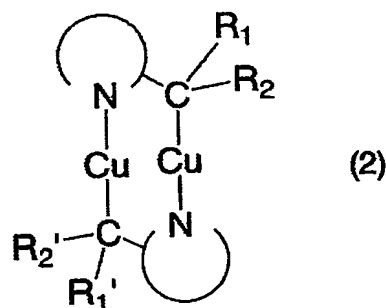


【0012】

[式中、Cuは銅イオンであり、A₁～A₃とA₁'～A₃'は窒素、炭素、りん原子から選ばれる。]

【0013】

【化2】

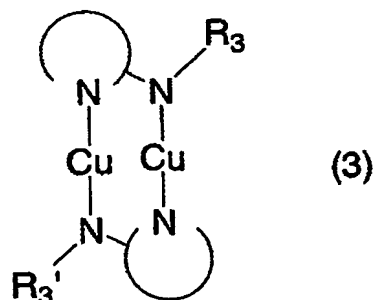


【0014】

[式中、R₁、R₂、R₁'、R₂'は、水素原子がハロゲンに置換されても良い炭素数10以下の分岐または直鎖状のアルキル基、置換基を有しても良い芳香環基、トリメチルシリル基、置換されても良いジアルキルアミノ基またはジアリールアミノ基であり、同じでも異なっても良い。Nは、複素芳香環中のイミン基であり、その複素芳香環は、置換基を有しても良いピリジン環、ピリダジン環、ピラジン環、ピリミジン環、キノリン環、イソキノリン環、ピラゾール環、アザキノリン環、アザイソキノリン環から選ばれる。]

【0015】

【化3】



【0016】

[式中、R₃、R₃'は、水素原子がハロゲンに置換されても良い炭素数10以下の分岐ま

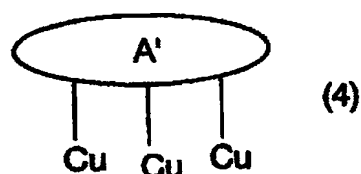
たは直鎖状のアルキル基、置換基を有しても良い芳香環基またはトリメチルシリル基であり、同じでも異なっても良い。Nは、複素芳香環中のイミン基であり、該複素芳香環は、置換基を有しても良いピリジン環、ピリダジン環、ピラジン環、ピリミジン環、キノリン環、イソキノリン環、ピラゾール環、アザキノリン環、アザイソキノリン環から選ばれる。]

【0017】

本発明の他の発光素子は、下記一般式(4)で示される部分構造式を有する3核の銅配位化合物を発光材料として用いることを特徴とし、前記銅配位化合物が、下記一般式(5)で示される部分構造式を有することが好ましい。

【0018】

【化4】

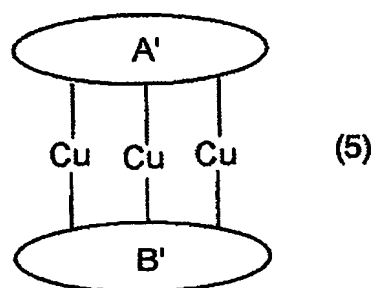


【0019】

[式中、Cuは銅イオンであり、A' は3座配位子である。]

【0020】

【化5】



【0021】

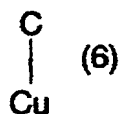
[式中、B' は3座配位子であり、A' と同じでも異なっても良い。]

【0022】

上記本発明の発光素子においては、前記銅配位化合物が、下記一般式(6)で示される部分構造式を有することが好ましい。

【0023】

【化6】



【0024】

また、前記銅配位化合物の銅原子間隔が3.2オングストローム以下であることが好ましい。

【0025】

また、前記銅配位化合物の銅が一価のイオンであることが好ましい。

【0026】

また、発光層が前記銅配位化合物 100% の部分を含むことが好ましい。

【発明の効果】

【0027】

本発明で用いる銅配位化合物は、高い発光効率を有するのみならず、真空蒸着プロセスや溶液にして塗布するスピンコートプロセスや、インクジェットノズルを用いた塗布方式にも適するし、素子作成工程における分解などのダメージがなく安定した素子作成が可能になる。そのため、本発明の発光素子は、高発光効率・高安定性を示すと共に、低コストで製造可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0029】

まず、本発明の発光材料である銅配位化合物の特徴から説明する。

【0030】

本発明に用いる銅配位化合物は、上記一般式 (1) または (4) で示される部分構造式を有する銅配位化合物、即ち複数の 2 座配位子に 2 個の銅原子が結合した 2 核の銅配位化合物、或いは 1 つまたは複数の 3 座配位子に 3 個の銅原子が結合した 3 核の銅配位化合物であるが、これらの範疇に含まれる銅配位化合物は、熱的に安定で、高い発光効率を示し発光材料に適している。特に固体粉末状態において他の化合物と比べ強い発光を示すことが特徴である。

【0031】

一般には希薄溶液で強く発光する化合物でも固体粉末状態においては、発光が極端に弱くなる物が多い。これらは、発光材料分子間の相互作用によって、基底状態において会合体を形成する、あるいは、励起会合体を形成し、本来の発光特性が得られなくなる現象であり、これは「濃度消光」現象として知られている。

【0032】

本発明における Cu 配位化合物は、濃度消光を受けにくい発光材料といえる。従って、発光素子中の発光層を考えると、一般には、ホスト材料中に発光材料を少量ゲスト材料として加えることで濃度消光を回避するのであるが、本発明の銅配位化合物は濃度消光の制約がないため、濃度を濃くする、あるいは、100% の発光層を形成することができ、その結果、高い発光効率を有し、かつ、生産性のよい発光素子を製造することができる。また発光特性の濃度依存性が小さいため、生産ばらつきなどが抑えられ、この観点からも生産性の高い発光素子を作成することが可能である。

【0033】

ここで、中心金属の銅イオンはプラス 1 価のものをを用いることが好ましい。銅原子の電子配置から考えると、プラス 1 価の銅は、d 電子が 10 個含まれる。一般に、遷移金属で偶数個の d 電子の場合には、良好な発光特性を示す場合が多い。

【0034】

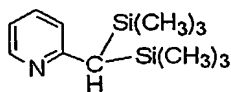
また、真空蒸着法は、安定で膜質の良い薄膜を作成できるため、有機 LED 素子の作成方法として一般によく用いられるが、我々の実験から、分子量が大きくなると、昇華性が落ち、この蒸着法を用いることができない。そこで、真空蒸着を可能にするために、本発明の銅配位化合物の分子量は 1500 以下が好ましく、1200 以下がより好ましい。

【0035】

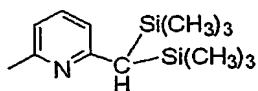
本発明に用いることのできる配位子の化学構造式を以下に示す [但し、下記基本構造は、縮合環基または置換基を有しても良い。該置換基は、ハロゲン原子、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、または、置換基を有しても良い芳香環基である。前記アルキル基の CH₂ 基は、-O- または -NR- (R はアルキル基または、置換されても良い芳香環基) に置換されても良く、また、H 原子は芳香環基またはハロゲン原子に置換されても良い。]。

【0036】

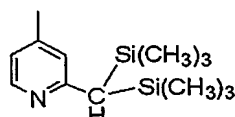
【化7】



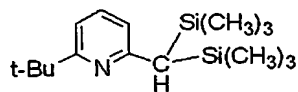
A01



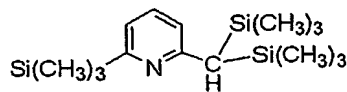
A02



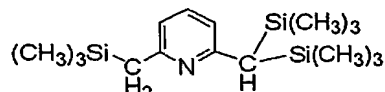
A03



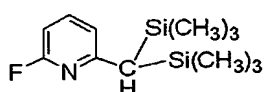
A04



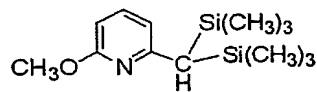
A05



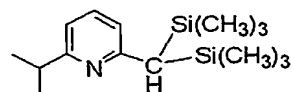
A06



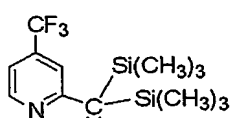
A07



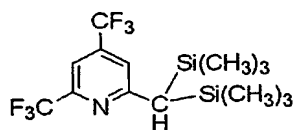
A08



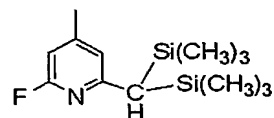
A09



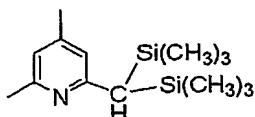
A10



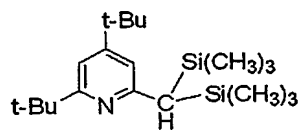
A11



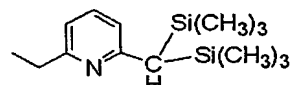
A12



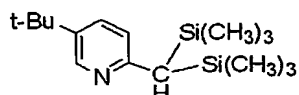
A13



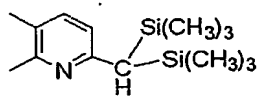
A14



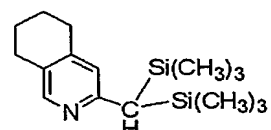
A15



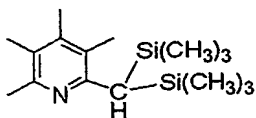
A16



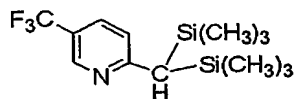
A17



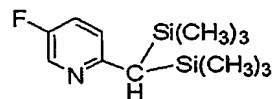
A18



A19



A20

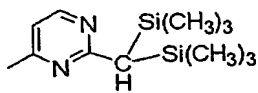


A21

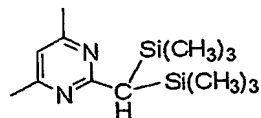
【0037】

C[CH](Si(C)(C)C)(Si(C)(C)C)c1ccncc1

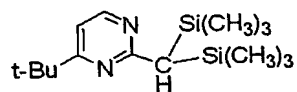
B01



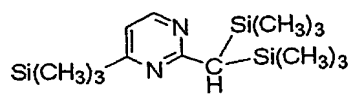
B02



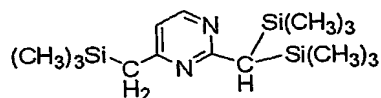
B03



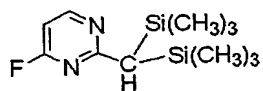
B04



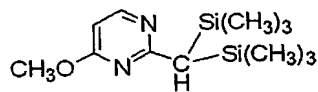
B05



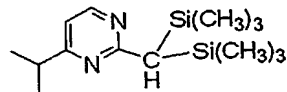
B06



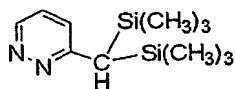
B07



B08



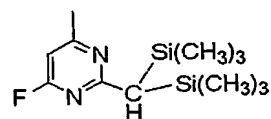
B09



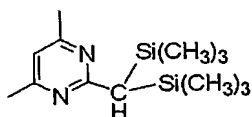
B10



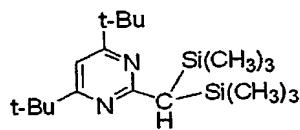
B11



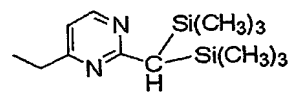
B12



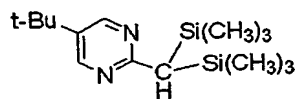
B13



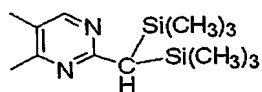
B14



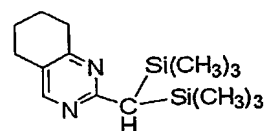
B15



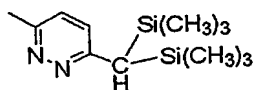
B16



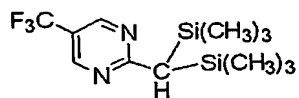
B17



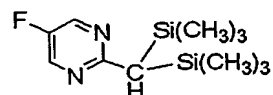
B18



B19



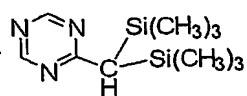
B20



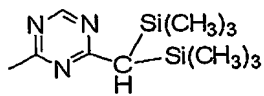
B21

出証特 2 0 0 4 - 3 1 1 5 8 0 6

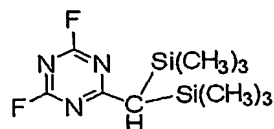
【化 9】



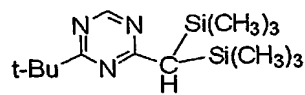
C01



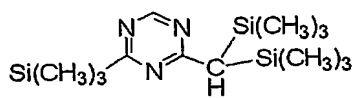
C02



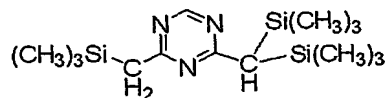
C03



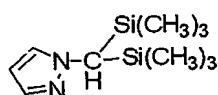
C04



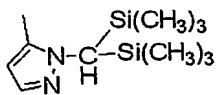
C05



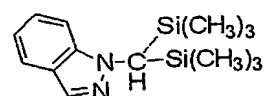
C06



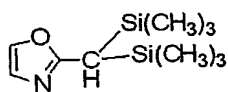
C07



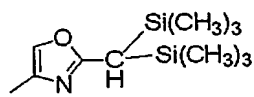
C08



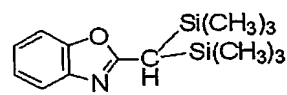
C09



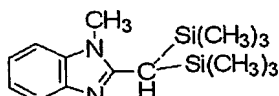
C10



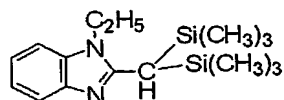
C11



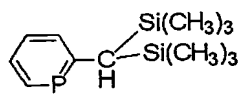
C12



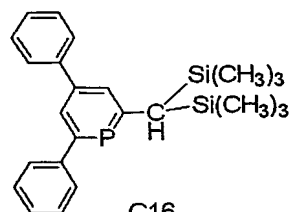
C13



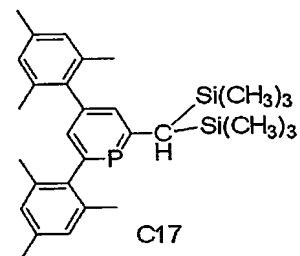
C14



C15



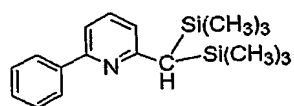
C16



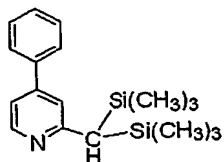
C17

【0039】

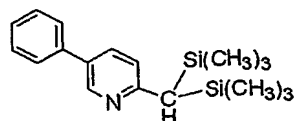
【化 10】



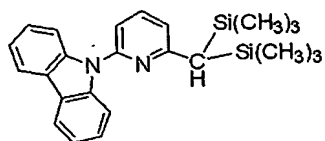
D01



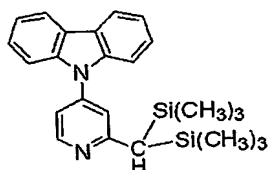
D02



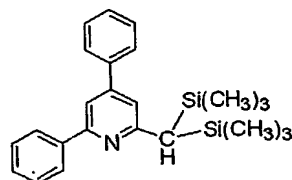
D03



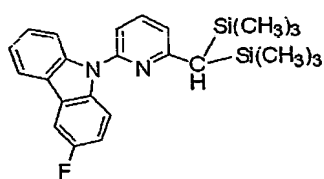
D04



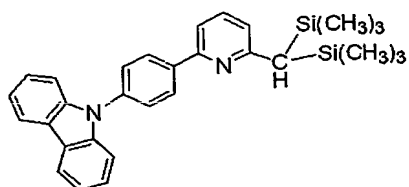
D05



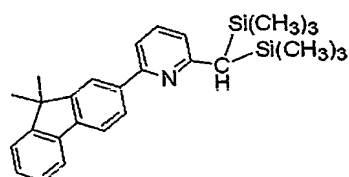
D06



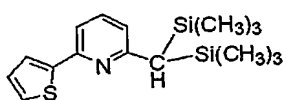
D07



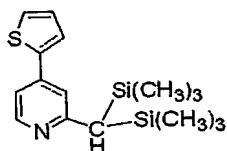
D08



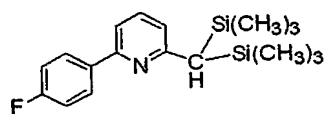
D09



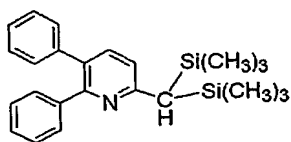
D10



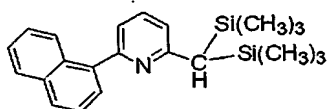
D11



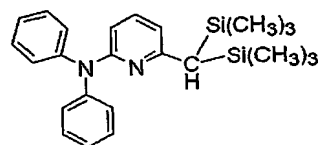
D12



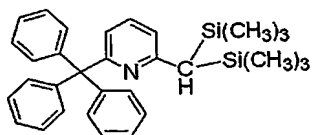
D13



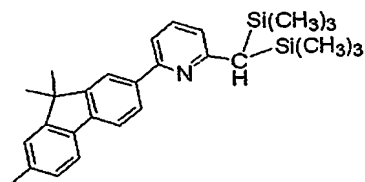
D14



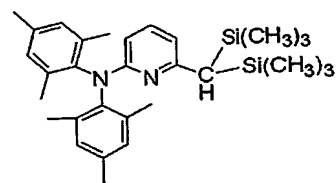
D15



D16



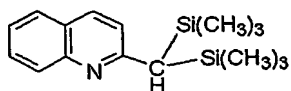
D17



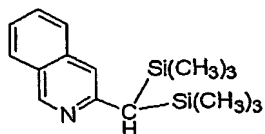
D18

【0040】

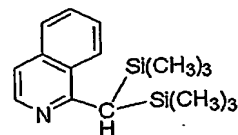
【化 1 1】



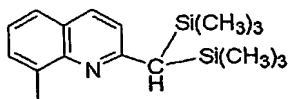
E01



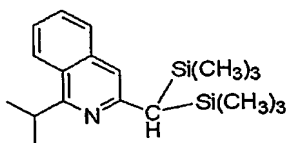
E02



E03



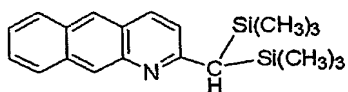
E04



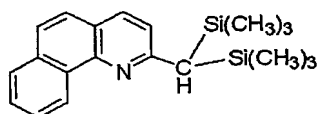
E05



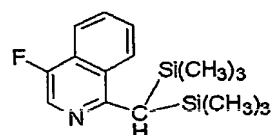
E06



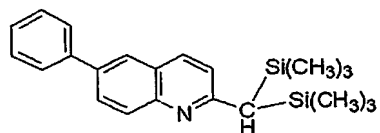
E07



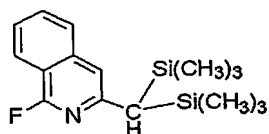
E08



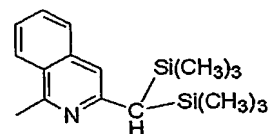
E09



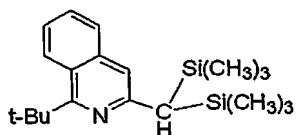
E10



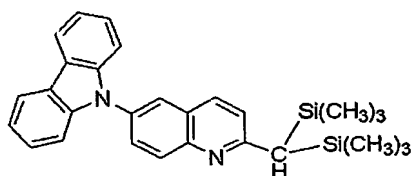
E11



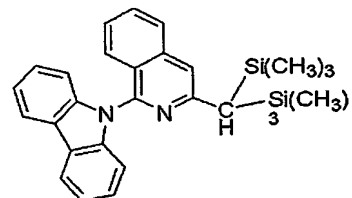
E12



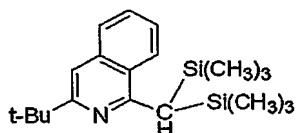
E13



E14



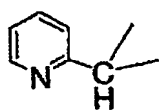
E15



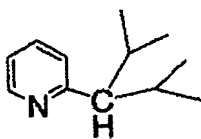
E16

【0 0 4 1】

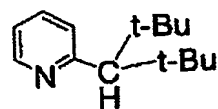
【化12】



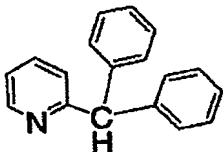
F01



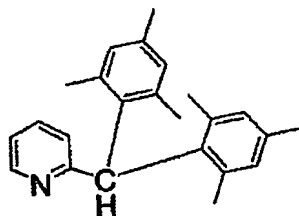
F02



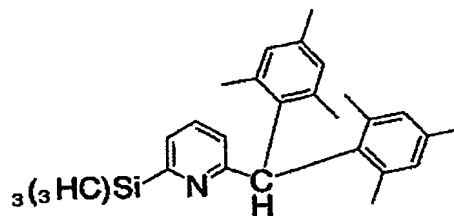
F03



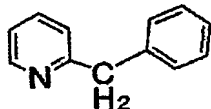
F04



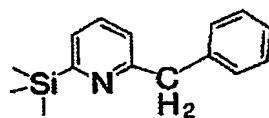
F05



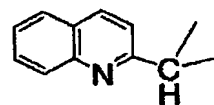
F06



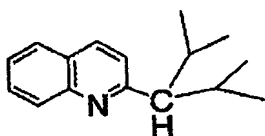
F07



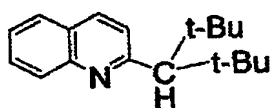
F08



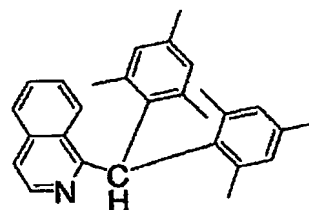
F09



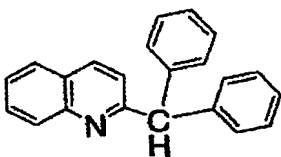
F10



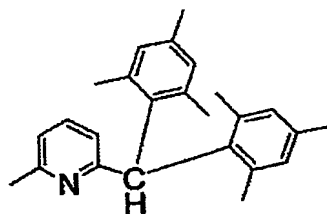
F11



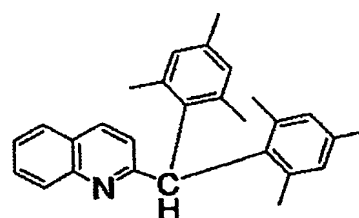
F12



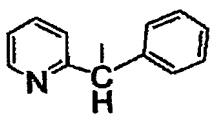
F13



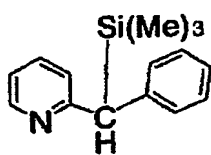
F14



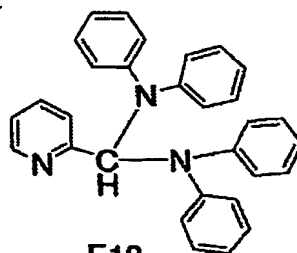
F15



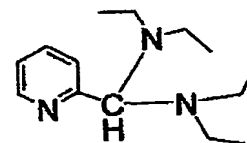
F16



F17



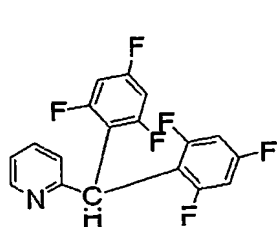
F18



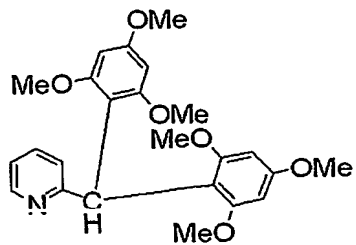
F19

【0042】

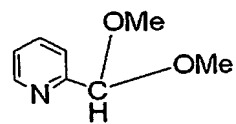
【化 13】



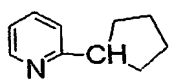
G01



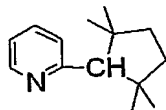
G02



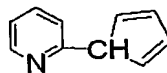
G03



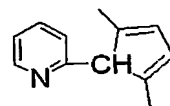
G04



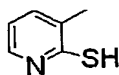
G05



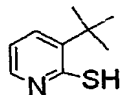
G06



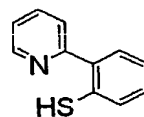
G07



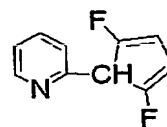
G08



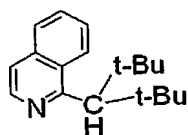
G09



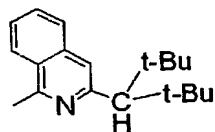
G10



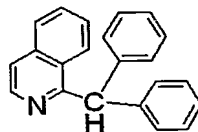
G11



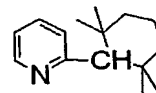
G12



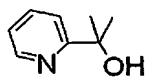
G13



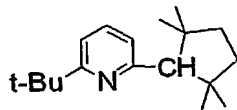
G14



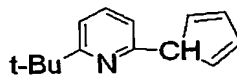
G15



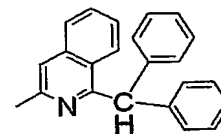
G16



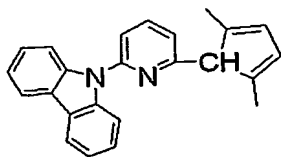
G17



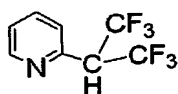
G18



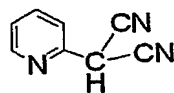
G19



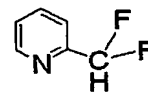
G20



G21



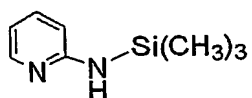
G22



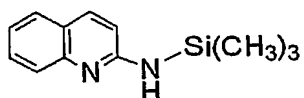
G23

【 0 0 4 3 】

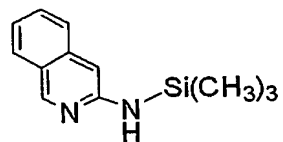
【化 14】



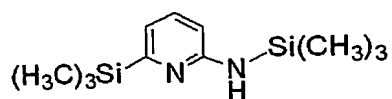
H01



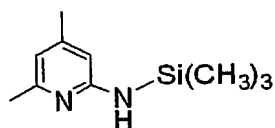
H02



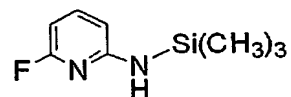
H03



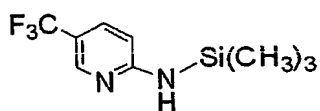
H04



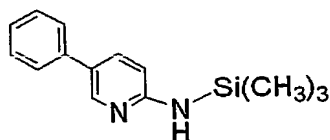
H05



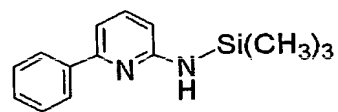
H06



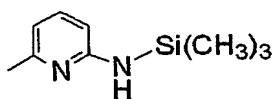
H07



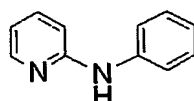
H08



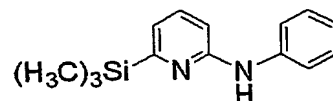
H09



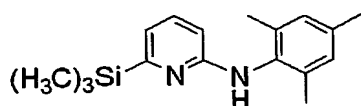
H10



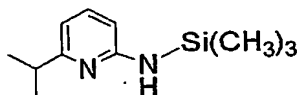
H11



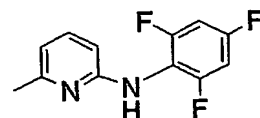
H12



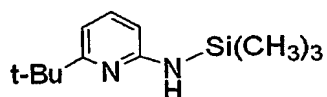
H13



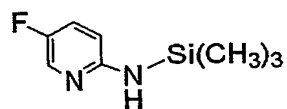
H14



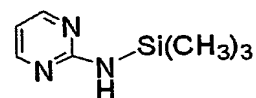
H15



H16



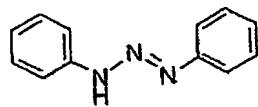
H17



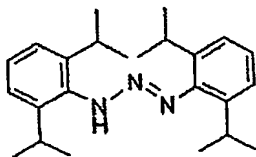
H18

【0044】

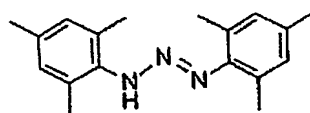
【化15】



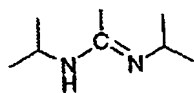
101



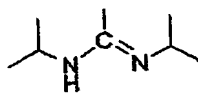
102



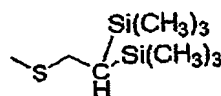
103



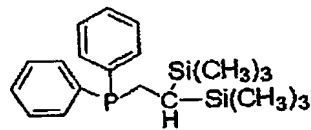
104



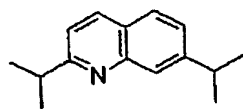
105



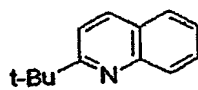
106



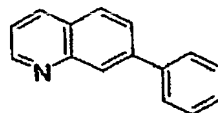
107



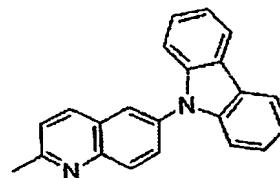
108



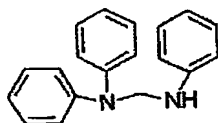
109



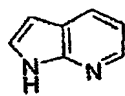
110



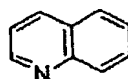
111



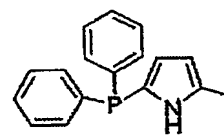
112



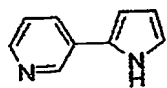
113



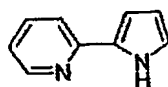
114



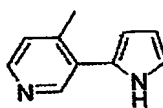
115



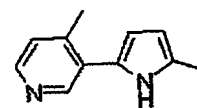
116



117



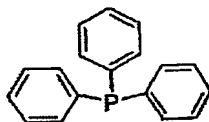
118



119



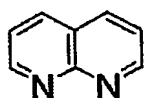
120



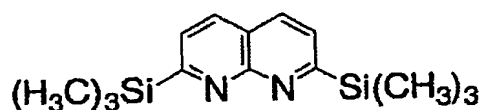
121

【0045】

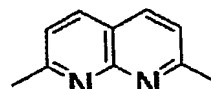
【化 16】



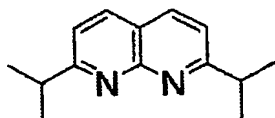
J01



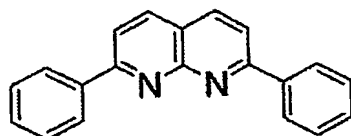
J02



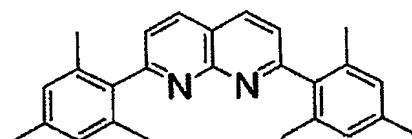
J03



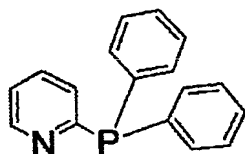
J04



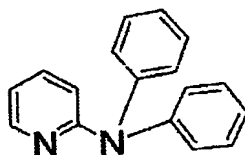
J05



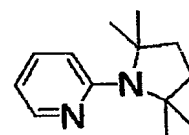
J06



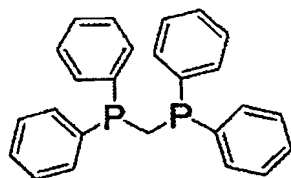
J07



J08



J09



J10

【0046】

化7～化15に示した配位子は、構造式中に示した「CH」または「NH」の水素原子が引き抜かれ、マイナス1価の2座配位子となり、水素原子が引き抜かれた窒素原子または炭素原子が銅原子に対する配位原子となる。また、化16に示した配位子は0価なので配位化合物全体ではプラス2価の配位化合物であり、これらイオン性の配位化合物の場合、カウンターアニオンとして、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、ハロゲンイオンなどを用いることができる。なお、例えば化7～化16に示した2つの2座配位子を共有結合で結んだ4座配位子も本発明の配位子として用いることができる。

【0047】

次に、本発明の銅配位化合物の具体例を表1～表7及び化17に示す。表1～表7において、Aは一方の配位子（一般式(1)の $-\text{A}_1-\text{A}_2-\text{A}_3-$ ）を、Bは他方の配位子（一般式(1)の $-\text{A}_1'-\text{A}_2'-\text{A}_3'-$ ）を表し、表中の符号は、上記配位子を表す。表1、表2については配位子A、Bの構造が同じ配位化合物、表3～表7については配位子A、Bの構造が異なる配位化合物、化17については3核の配位化合物を示す。

【0048】

【表 1】

化合物番号	A and B
1001	A01
1002	A02
1003	A03
1004	A04
1005	A05
1006	A06
1007	A07
1008	A08
1009	A09
1010	A10
1011	A11
1012	A12
1013	A13
1014	A14
1015	A15
1016	A16
1017	A17
1018	A18
1019	A19
1020	A20
1021	A21
1022	B01
1023	B02
1024	B03
1025	B04
1026	B05
1027	B06
1028	B07
1029	B08
1030	B09
1031	B10
1032	B11
1033	B12
1034	B13
1035	B14
1036	B15
1037	B16
1038	B17
1039	B18
1040	B19
1041	B20
1042	B21
1043	C01
1044	C02
1045	C03
1046	C04
1047	C05
1048	C06
1049	C07
1050	C08

化合物番号	A and B
1051	C09
1052	C10
1053	C11
1054	C12
1055	C13
1056	C14
1057	C15
1058	C16
1059	C17
1060	D01
1061	D02
1062	D03
1063	D04
1064	D05
1065	D06
1066	D07
1067	D08
1068	D09
1069	D10
1070	D11
1071	D12
1072	D13
1073	D14
1074	D15
1075	D16
1076	D17
1077	D18
1078	E01
1079	E02
1080	E03
1081	E04
1082	E05
1083	E06
1084	E07
1085	E08
1086	E09
1087	E10
1088	E11
1089	E12
1090	E13
1091	E14
1092	E15
1093	E16
1094	F01
1095	F02
1096	F03
1097	F04
1098	F05
1099	F06
1100	F07

化合物番号	A and B
1101	F08
1102	F09
1103	F10
1104	F11
1105	F12
1106	F13
1107	F14
1108	F15
1109	F16
1110	F17
1111	G01
1112	G02
1113	G03
1114	G04
1115	G05
1116	G06
1117	G07
1118	G08
1119	G09
1120	G10
1121	G11
1122	G12
1123	G13
1124	G14
1125	G15
1126	G16
1127	G17
1128	G18
1129	G19
1130	G20
1131	G21
1132	G22
1133	G23
1134	H01
1135	H02
1136	H03
1137	H04
1138	H05
1139	H06
1140	H07
1141	H08
1142	H09
1143	H10
1144	H11
1145	H12
1146	H13
1147	H14
1148	H15
1149	H16
1150	H17

【0049】

【表 2】

化合物番号	A and B
1151	I1
1152	I2
1153	I3
1154	I4
1155	I5
1156	I6
1157	I7
1158	I8
1159	I9
1160	I10
1161	I11
1162	I12
1163	I13
1164	I14
1165	I15
1166	I16
1167	I17
1168	I18
1169	I19
1170	J01
1171	J02
1172	J03
1173	J04
1174	J05
1175	J06
1176	J07
1177	J08
1178	J09
1179	J10
1180	F18
1181	F19
1182	I20

【0050】

【表 3】

化合物番号	A	B
2001	A01	A02
2002	A01	A04
2003	A01	A05
2004	A01	A06
2005	A01	A07
2006	A01	A09
2007	A01	A11
2008	A01	A12
2009	A01	A13
2010	A01	A14
2011	A01	A15
2012	A01	A21
2013	A01	B01
2014	A01	B02
2015	A01	B06
2016	A01	B11
2017	A01	B12
2018	A01	B20
2019	A01	C01
2020	A01	C02
2021	A01	C04
2022	A01	C05
2023	A01	C06
2024	A01	C07
2025	A01	C10
2026	A01	C11
2027	A01	C12
2028	A01	C13
2029	A01	C14
2030	A01	C16
2031	A01	C07
2032	A01	D01
2033	A01	D04
2034	A01	D06
2035	A01	D07
2036	A01	D08
2037	A01	D09
2038	A01	D15
2039	A01	D16
2040	A01	D17
2041	A01	D18
2042	A01	E03
2043	A01	E08
2044	A01	E11
2045	A01	E12
2046	A01	E13
2047	A01	E14
2048	A01	E15
2049	A01	E16
2050	A01	F01

化合物番号	A	B
2051	A01	F03
2052	A01	F04
2053	A01	F05
2054	A01	F11
2055	A01	F14
2056	A01	F17
2057	A01	G01
2058	A01	G02
2059	A01	G03
2060	A01	G06
2061	A01	G12
2062	A01	G13
2063	A01	G15
2064	A01	G20
2065	A01	G21
2066	A01	G23
2067	A01	H01
2068	A01	H04
2069	A01	H10
2070	A01	H12
2071	A01	H14
2072	A01	H17
2073	A01	I01
2074	A01	I03
2075	A01	I14
2076	A01	I15
2077	A01	J01
2078	A01	J07
2079	A01	J10
2080	A02	A04
2081	A02	A05
2082	A02	A06
2083	A02	A07
2084	A02	A09
2085	A02	A11
2086	A02	A12
2087	A02	A13
2088	A02	A14
2089	A02	A15
2090	A02	A21
2091	A02	B01
2092	A02	B02
2093	A02	B10
2094	A02	B11
2095	A02	B12
2096	A02	B20
2097	A02	C01
2098	A02	C02
2099	A02	C04
2100	A02	C05

化合物番号	A	B
2101	A02	C06
2102	A02	C07
2103	A02	C10
2104	A02	C11
2105	A02	C12
2106	A02	C13
2107	A02	C14
2108	A02	C16
2109	A02	C07
2110	A02	D01
2111	A02	D04
2112	A02	D06
2113	A02	D07
2114	A02	D08
2115	A02	D09
2116	A02	D15
2117	A02	D16
2118	A02	D17
2119	A02	D18
2120	A02	E03
2121	A02	E08
2122	A02	E11
2123	A02	E12
2124	A02	E13
2125	A02	E14
2126	A02	E15
2127	A02	E16
2128	A02	F01
2129	A02	F03
2130	A02	F04
2131	A02	F05
2132	A02	F11
2133	A02	F14
2134	A02	F17
2135	A02	G01
2136	A02	G02
2137	A02	G03
2138	A02	G06
2139	A02	G12
2140	A02	G13
2141	A02	G15
2142	A02	G20
2143	A02	G21
2144	A02	G23
2145	A02	H01
2146	A02	H04
2147	A02	H10
2148	A02	H12
2149	A02	H14
2150	A02	H17

【0051】

【表 4】

化合物番号	A	B
2151	A02	I01
2152	A02	I03
2153	A02	I14
2154	A02	I15
2155	A02	J01
2156	A02	J07
2157	A02	J10
2158	A03	A09
2159	A03	A13
2160	A03	A18
2161	A03	A20
2162	A03	B01
2163	A03	B02
2164	A03	B10
2165	A03	B13
2166	A03	B19
2167	A03	C01
2168	A03	C06
2169	A03	C10
2170	A03	C14
2171	A03	C16
2172	A03	D04
2173	A03	D08
2174	A03	D09
2175	A03	D15
2176	A03	D16
2177	A03	D18
2178	A03	E02
2179	A03	E12
2180	A03	F03
2181	A03	F04
2182	A03	F14
2183	A03	F17
2184	A03	G01
2185	A03	G18
2186	A03	H01
2187	A03	H10
2188	A03	H14
2189	A03	I1
2190	A03	I15
2191	A03	J07
2192	A04	A05
2193	A04	A06
2194	A04	A07
2195	A04	A09
2196	A04	A11
2197	A04	A12
2198	A04	A13
2199	A04	A14
2200	A04	A15

化合物番号	A	B
2201	A04	A21
2202	A04	B01
2203	A04	B02
2204	A04	B10
2205	A04	B11
2206	A04	B12
2207	A04	B20
2208	A04	C01
2209	A04	C02
2210	A04	C04
2211	A04	C05
2212	A04	C06
2213	A04	C07
2214	A04	C10
2215	A04	C11
2216	A04	C12
2217	A04	C13
2218	A04	C14
2219	A04	C16
2220	A04	C07
2221	A04	D01
2222	A04	D04
2223	A04	D06
2224	A04	D07
2225	A04	D08
2226	A04	D09
2227	A04	D15
2228	A04	D16
2229	A04	D17
2230	A04	D18
2231	A04	E03
2232	A04	E08
2233	A04	E11
2234	A04	E12
2235	A04	E13
2236	A04	E14
2237	A04	E15
2238	A04	E16
2239	A04	F01
2240	A04	F03
2241	A04	F04
2242	A04	F05
2243	A04	F11
2244	A04	F14
2245	A04	F17
2246	A04	G01
2247	A04	G02
2248	A04	G03
2249	A04	G06
2250	A04	G12

化合物番号	A	B
2251	A04	G13
2252	A04	G15
2253	A04	G20
2254	A04	G21
2255	A04	G23
2256	A04	H01
2257	A04	H04
2258	A04	H10
2259	A04	H12
2260	A04	H14
2261	A04	H17
2262	A04	I01
2263	A04	I03
2264	A04	I14
2265	A04	I15
2266	A04	J01
2267	A04	J07
2268	A04	J10
2269	A05	A09
2270	A05	A13
2271	A05	A18
2272	A05	A20
2273	A05	B01
2274	A05	B02
2275	A05	B10
2276	A05	B13
2277	A05	B19
2278	A05	C01
2279	A05	C06
2280	A05	C10
2281	A05	C14
2282	A05	C16
2283	A05	D04
2284	A05	D08
2285	A05	D09
2286	A05	D15
2287	A05	D16
2288	A05	D18
2289	A05	E02
2290	A05	E12
2291	A05	F03
2292	A05	F04
2293	A05	F14
2294	A05	F17
2295	A05	G01
2296	A05	G18
2297	A05	H01
2298	A05	H10
2299	A05	H14
2300	A05	I1

【0052】

【表 5】

化合物番号	A	B
2301	A05	I15
2302	A05	J07
2303	A06	A09
2304	A06	A13
2305	A06	A18
2306	A06	A20
2307	A06	B01
2308	A06	B02
2309	A06	B10
2310	A06	B13
2311	A06	B19
2312	A06	C01
2313	A06	C06
2314	A06	C10
2315	A06	C14
2316	A06	C16
2317	A06	D04
2318	A06	D08
2319	A06	D09
2320	A06	D15
2321	A06	D16
2322	A06	D18
2323	A06	E02
2324	A06	E12
2325	A06	F03
2326	A06	F04
2327	A06	F14
2328	A06	F17
2329	A06	G01
2330	A06	G18
2331	A06	H01
2332	A06	H10
2333	A06	H14
2334	A06	I1
2335	A06	I15
2336	A06	J07
2337	A07	A09
2338	A07	A12
2339	A07	B01
2340	A07	B05
2341	A07	B20
2342	A07	C14
2343	A07	C16
2344	A07	D04
2345	A07	D09
2346	A07	D15
2347	A07	E01
2348	A07	F04
2349	A07	G21
2350	A07	I15

化合物番号	A	B
2351	A08	A09
2352	A08	A12
2353	A08	B01
2354	A08	B05
2355	A08	B20
2356	A08	C14
2357	A08	C16
2358	A08	D04
2359	A08	D09
2360	A08	D15
2361	A08	E03
2362	A08	F04
2363	A08	G21
2364	A08	I15
2365	A09	A11
2366	A09	A12
2367	A09	A13
2368	A09	A14
2369	A09	A15
2370	A09	A21
2371	A09	B01
2372	A09	B02
2373	A09	B10
2374	A09	B11
2375	A09	B12
2376	A09	B20
2377	A09	C01
2378	A09	C02
2379	A09	C04
2380	A09	C05
2381	A09	C06
2382	A09	C07
2383	A09	C10
2384	A09	C11
2385	A09	C12
2386	A09	C13
2387	A09	C14
2388	A09	C16
2389	A09	C07
2390	A09	D01
2391	A09	D04
2392	A09	D06
2393	A09	D07
2394	A09	D08
2395	A09	D09
2396	A09	D15
2397	A09	D16
2398	A09	D17
2399	A09	D18
2400	A09	E03

化合物番号	A	B
2401	A09	E08
2402	A09	E11
2403	A09	E12
2404	A09	E13
2405	A09	E14
2406	A09	E15
2407	A09	E16
2408	A09	F01
2409	A09	F03
2410	A09	F04
2411	A09	F05
2412	A09	F11
2413	A09	F14
2414	A09	F17
2415	A09	G01
2416	A09	G02
2417	A09	G03
2418	A09	G06
2419	A09	G12
2420	A09	G13
2421	A09	G15
2422	A09	G20
2423	A09	G21
2424	A09	G23
2425	A09	H01
2426	A09	H04
2427	A09	H10
2428	A09	H12
2429	A09	H14
2430	A09	H17
2431	A09	I01
2432	A09	I03
2433	A09	I14
2434	A09	I15
2435	A09	J01
2436	A09	J07
2437	A09	J10
2438	A13	B01
2439	A13	B05
2440	A13	B20
2441	A13	C14
2442	A13	C16
2443	A13	D04
2444	A13	D09
2445	A13	D15
2446	A13	E03
2447	A13	F04
2448	A13	G21
2449	A13	I15
2450	A13	J07

【0053】

【表 6】

化合物番号	A	B
2451	B01	B05
2452	B01	B09
2453	B01	C14
2454	B01	C16
2455	B01	D04
2456	B01	D09
2457	B01	D15
2458	B01	E03
2459	B01	F04
2460	B01	G21
2461	B01	I15
2462	B01	J07
2463	B06	B09
2464	B06	C14
2465	B06	C16
2466	B06	D04
2467	B06	D09
2468	B06	D15
2469	B06	E03
2470	B06	F04
2471	B06	G21
2472	B06	I15
2473	B06	J07
2474	B13	C14
2475	B13	C16
2476	B13	D04
2477	B13	D09
2478	B13	D15
2479	B13	E03
2480	B13	F04
2481	B13	G21
2482	B13	I15
2483	B13	J07
2484	C01	C02
2485	C01	C04
2486	C01	C16
2487	C01	D04
2488	C01	D09
2489	C01	D15
2490	C01	E03
2491	C01	F04
2492	C01	G21
2493	C07	C09
2494	C07	C16
2495	C07	D04
2496	C07	D09
2497	C07	D15
2498	C07	E03
2499	C07	F04
2500	C07	G21

化合物番号	A	B
2501	C14	C16
2502	C14	D04
2503	C14	D06
2504	C14	D09
2505	C14	D16
2506	C14	E03
2507	C14	F04
2508	C14	G21
2509	C16	C17
2510	C16	D04
2511	C16	D06
2512	C16	D09
2513	C16	D16
2514	C16	E03
2515	C16	F04
2516	C17	D01
2517	C17	D04
2518	C17	D15
2519	D04	D07
2520	D04	D09
2521	D04	D15
2522	D04	D16
2523	D04	E03
2524	D04	E11
2525	D04	E12
2526	D04	F03
2527	D04	F05
2528	D04	F14
2529	D04	F17
2530	D04	G07
2531	D04	G11
2532	D04	G21
2533	D04	H05
2534	D04	H17
2535	D04	I14
2536	D09	D07
2537	D09	D09
2538	D09	D15
2539	D09	D16
2540	D09	E03
2541	D09	E11
2542	D09	E12
2543	D09	F03
2544	D09	F05
2545	D09	F14
2546	D09	F17
2547	D09	G07
2548	D09	G11
2549	D09	G21
2550	D09	H05

化合物番号	A	B
2551	D09	H17
2552	D09	I14
2553	D16	D16
2554	D16	E03
2555	D16	E11
2556	D16	E12
2557	D16	F03
2558	D16	F05
2559	D16	F14
2560	D16	F17
2561	D16	G07
2562	D16	G11
2563	D16	G21
2564	D16	H05
2565	D16	H17
2566	D16	I14
2567	E01	E03
2568	E01	A01
2569	E01	A02
2570	E01	A09
2571	E01	E11
2572	E01	E12
2573	E01	F03
2574	E01	F05
2575	E01	F14
2576	E01	F17
2577	E01	G07
2578	E01	G11
2579	E01	G21
2580	E01	H05
2581	E01	H17
2582	E01	I14
2583	E02	A01
2584	E02	A02
2585	E02	A09
2586	E03	E11
2587	E03	E12
2588	E03	F03
2589	E03	F05
2590	E03	F14
2591	E03	F17
2592	E03	G07
2593	E03	G11
2594	E03	G21
2595	E03	H05
2596	E03	H17
2597	E03	I14
2598	E05	A01
2599	E05	A02
2600	E05	A09

【0054】

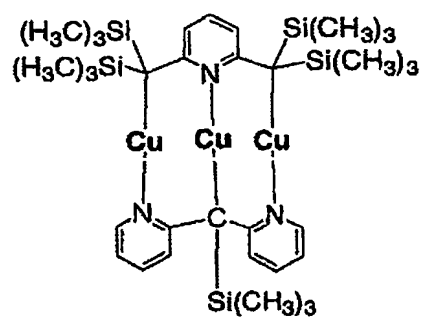
【表 7】

化合物番号	A	B
2601	E12	F03
2602	E12	F05
2603	E12	F14
2604	E12	F17
2605	E12	G07
2606	E12	G11
2607	E12	G21
2608	E12	H05
2609	E12	H17
2610	E12	I14
2611	E15	E01
2612	E15	E02
2613	E15	E03
2614	E15	E08
2615	E15	F03
2616	E15	F05
2617	E15	F14
2618	E15	F17
2619	F03	F05
2620	F03	F14
2621	F03	F17
2622	F03	G07
2623	F03	G11
2624	F03	G21
2625	F03	H05
2626	F03	H17
2627	F03	I14
2628	F04	F05
2629	F04	F14
2630	F04	F17
2631	F04	G07
2632	F04	G11
2633	F04	G21
2634	F04	H05
2635	F04	H17
2636	F04	I14
2637	F05	A01
2638	F05	A02
2639	F05	A09
2640	F05	F14
2641	F05	F17
2642	F05	G07
2643	F05	G11
2644	F05	G21
2645	F17	G07
2646	G21	H12
2647	I08	I14
2648	I10	I14
2649	I10	I15
2650	I14	I15

化合物番号	A	B
2651	J01	J02
2652	J01	J03
2653	J01	J07
2654	J02	J07
2655	J03	J04
2656	J07	J08
2657	J07	J10

【0055】

【化 17】



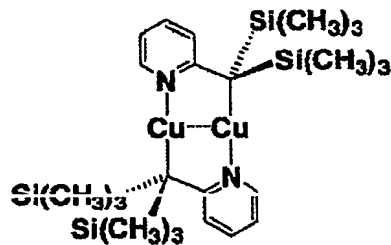
例示化合物 3001

【0056】

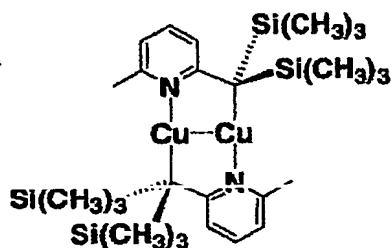
上記具体例のうち、好ましい銅配位化合物の構造式を以下に示す。

【0057】

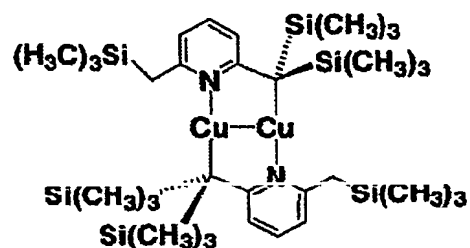
【化 18】



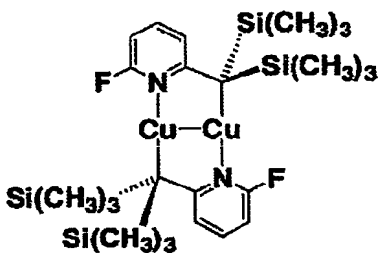
例示化合物 1001



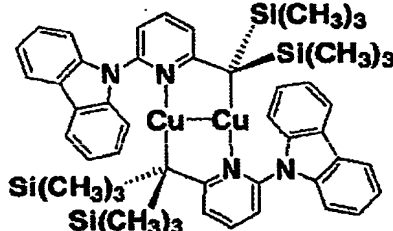
例示化合物 1002



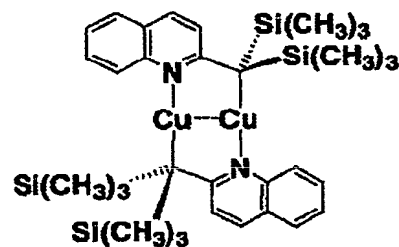
例示化合物 1006



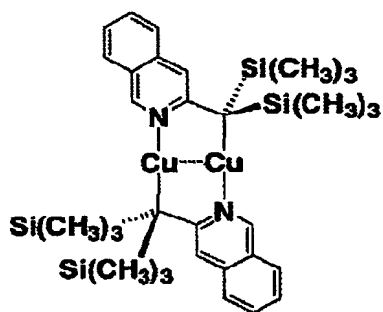
例示化合物 1007



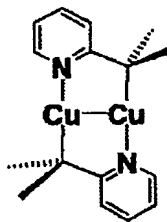
例示化合物 1063



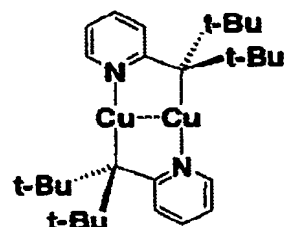
例示化合物 1078



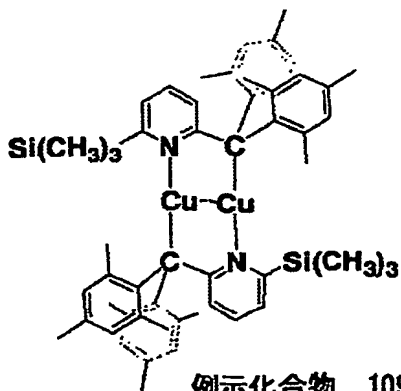
例示化合物 1079



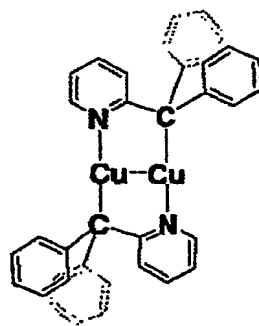
例示化合物 1094



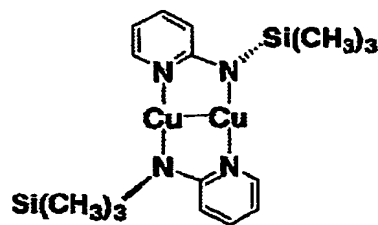
例示化合物 1096



例示化合物 1099



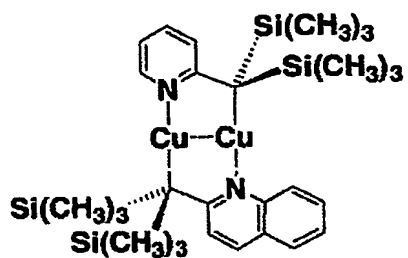
例示化合物 1097



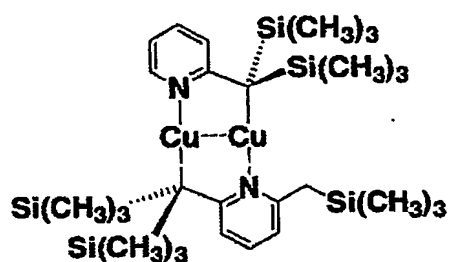
例示化合物 1134

【0058】

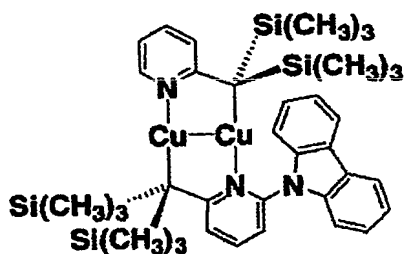
【化19】



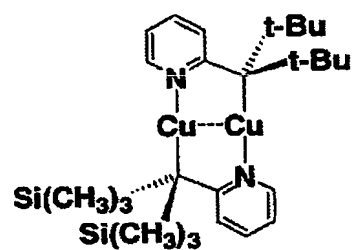
例示化合物 2568



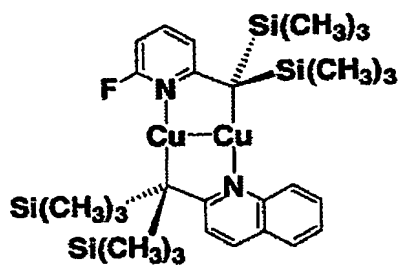
例示化合物 2004



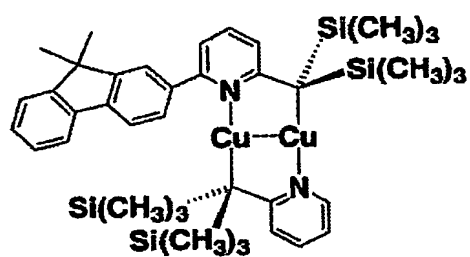
例示化合物 2033



例示化合物 2051



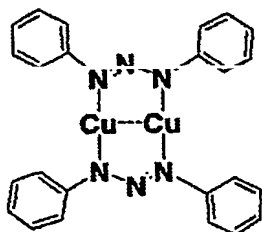
例示化合物 2347



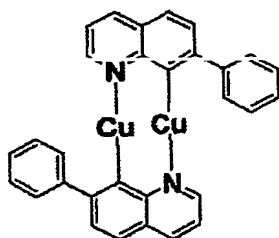
例示化合物 2037

【0059】

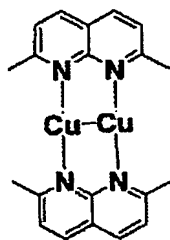
【化20】



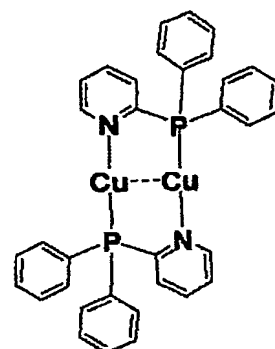
例示化合物 1151



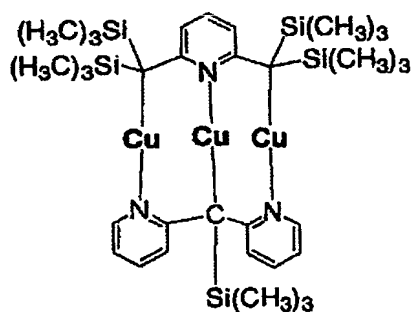
例示化合物 1160



例示化合物 1172



例示化合物 1176



例示化合物 3001

【0060】

これらの銅配位化合物の銅—銅原子間は、多くのものが3.2 Å以下になり、銅原子間に相互作用が存在し銅原子間に結合を有している。上記一般式(1)で示される部分構造式を有する銅配位化合物は、2つの銅原子の両側に2つの銅原子を囲むように2つの2座配位子がある。例えば例示化合物1001を例にとって説明すると、この配位子は、配位子A01を2つ用いたものであり、配位原子はピリジン中の窒素原子とピリジンの隣にある炭素原子である。この配位子が配位化合物中では、2つの銅原子を囲むように回転対称的に配位している。配位子中にある非常に嵩高いトリメチルシリル基は、銅と配位子間の結合を安定化している効果があると考えられる。配位子中に立体的にかさ高い置換基を有することで、熱的な安定性が高くなり、発光材料としてより望ましい。例示化合物1001の分子内の銅原子間距離は、2.41 Åで、強い相互作用をしている。銅原子間距離が3.2 Å以下のものは、銅原子間相互作用が比較的強く、熱安定性や発光特性が優れている。

【0061】

化8に示した芳香族系の置換基を有する配位子を用いた銅配位化合物は、発光材料として発光する機能だけではなく、その芳香環の置換基によって、電荷輸送能も有するようになり、例えば、発光層中にこれらの配位化合物を高濃度で用いる場合には、電荷輸送が可能になるため、より有利になる。また、いくつかの安定なコンフォメーションを持つため、アモルファス性が向上し、結晶化が抑制されるため有機LED素子の耐久性向上のためより望ましい。他の例として、例示化合物2051のように、一方の配位子にはトリメチルシリル基を有し、他方の配位子にはトリメチルシリル基の無い構成も可能である。構造上

対称性を大きく崩して、結晶性を下げ、アモルファス性を向上させることが可能になる。また、例示化合物2054のように、トリメチルシリル基の有無に加えて、共役長の差を設けて励起状態を局在化することで素子の安定性を向上させることも可能である。理由は明らかではないが、発光材料の励起状態を局在化することで、素子の安定性を向上させることができる可能性がある。

【0062】

本発明の発光材料は、前述のように、固体中で良く発光するため、発光層中で、高濃度で用いることができる。しかしながら、配位化合物を同じ配位子で構成する場合、その配位化合物は比較的結晶化しやすく、発光素子として用いる場合、劣化しやすいなど問題が起こる可能性がある。そのため、分子の対称性を落として結晶化を抑制することができる。その例を表3～表7に示した。例えば、例示化合物2033は、一方の配位子にカルバゾール基を配し、もう一方の配位子にはそれがない。このような分子構造を有するものは、アモルファス性が高く、結晶性が低い有機LED素子の発光材料には、より望ましい。

【0063】

本発明の銅配位化合物の非常に強い発光特性は本発明者らが初めて観測し、その発光素子への応用を開示したものである。その発光メカニズムはこれまで明らかにされていない。これ以下に示す発光に関する記述に関しては、我々の発光メカニズムに関する一つのモデルである。

【0064】

本発明の銅配位化合物の発光性の最低励起状態は、以下の3種類が考えられ、または、その混合状態と考えられる。

(1) MLC T (metal-to-ligand-charge-transfer)
励起状態

(2) 金属中心励起状態

(3) 配位子中心 ($\pi\pi^*$) 励起状態

【0065】

励起状態はその寿命が短く、その状態は複雑なので、実験的に各々の配位化合物について詳しく特定するのは難しい。

【0066】

前に述べたように、本発明の多くの銅配位化合物は、分子内銅原子間隔は短く、3.2 Å以下である。銅原子のファンデルワース半径の2倍は、2.8 Åであり、銅原子間は相互作用をして新たな分子軌道を形成していると考えられる。この銅原子間の相互作用により生成された軌道は、単独のCu原子の被占軌道よりエネルギー的に高くなり、HOMO軌道（最高被占軌道）になりうる。

【0067】

また、本発明の配位化合物の多くは、例えば、上記一般式(2)で示されるように、電子欠乏性の複素環であるピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、キノリン、イソキノリン、ピラゾール、アザキノリン、アザイソキノリン環などがN原子を介して直接銅原子に配位している。励起状態になるとき、基底状態から、電子が上位の軌道に遷移するが、上記複素環は、電子欠乏性のため、電子を受け入れやすい。そのため、銅原子から励起遷移時に複素環が電子を受け入れる場合が多い。これら、複素環を有する配位子が励起遷移時に銅原子から電子を受け入れる。励起遷移時に、金属から配位子に電子が電荷移動する場合に、その励起状態をMLC T励起状態と呼ぶ。本発明のCu配位化合物におけるMLC T励起状態は以下のように考えられる。すなわち、2つの銅原子の相互作用によってできる軌道が分子のHOMO軌道となり、そのHOMO軌道から配位子への電荷移動するMLC T励起状態である。

【0068】

また、本発明の配位化合物の中で複素環がない分子や、複素環があっても励起遷移時に電子を受け入れない場合には、(2) 金属中心励起状態となる。また、他に(3) 配位子

中心 ($\pi\pi^*$) 励起状態も考えられる。

【0069】

発光は、一般に最低励起状態から発光する。最低励起状態は、いろいろな励起状態が「混合」されているため、最低励起状態がどの励起状態が主たるものであるかで、その発光特性が決定される。

【0070】

M L C T 励起状態の場合、配位子を変更することで発光エネルギーが変化すればこれらが主たる励起状態であると判断できる。分子内銅原子間距離が 3.2 Å 程度以下であれば、金属間相互作用による結合軌道ができていますので、その軌道をからの M L C T 遷移と考えることができる。銅原子間距離など分子構造は、X 線結晶構造解析により決定することができる。

【0071】

本発明の銅配位化合物の発光波長は、配位子を変化させることで調整可能である。例えば、化 7 に示す配位子のように、ピリジン環に電子供与または吸引基を用いることで波長が調整できる。また、化 8, 9 に示すように複素環中の N 原子数や、複素環の環構造を変化させることもできる。さらに、化 10, 11 に示すように芳香環の共役長を変化させて、発光波長を調整することも可能である。

【0072】

本発明の銅配位化合物の発光寿命は、固体状態で $0.1\ \mu\text{s} \sim 100\ \mu\text{s}$ であり、3 重項励起状態を経由した発光であり、遅延蛍光または燐光である。フォトルミネッセンスの発光収率は 1 ~ 60 % 程度で、強い発光を示す。

【0073】

高発光効率のためには、基底状態と励起状態の構造変化を抑制するような配位子構造にすることが重要である。本発明の銅配位化合物は、溶液に比べ固体中では上記構造変化が抑制されるため、強い発光が得られると考えられる。これが銅配位化合物が、固体でよく発光する一つの理由である。これまで用いられてきたアルミキノリノール誘導体、クマリン誘導体、キナクリドン誘導体などは、溶液中で非常に強い発光が得られ、その強発光特性がそのまま固体分散中でも保持され、この特性が有機 E L 素子においても有効に働き、素子の高発光効率を得られていたが、本発明の C u 配位化合物では溶液中の発光に比べて固体中の発光は非常に強い。本発明者らはこの特性に着眼し有機 E L 素子の高効率で安定発光に有用であることを見出した。

【0074】

本発明の C u 配位化合物は有機 E L 素子の発光材料に有用である。高い発光効率を有することは言うまでもなく、真空蒸着プロセスや溶液にして塗布するスピンコートプロセスや、インクジェットノズルを用いた塗布方式にも適する。素子作成工程における分解などのダメージがなく安定した素子作成が可能になる。

【0075】

次に、本発明の発光素子について説明する。本発明の発光素子は、上記発光材料が発光層に含まれることが好ましい。

【0076】

本発明の有機 E L 素子の基本的な構成を図 1 (a) ~ (e) に示した。

【0077】

図 1 に示したように、一般に有機 E L 素子は、透明基板 15 上の透明電極 14 と金属電極 11 とに挟持された単層または複数層の有機膜層から構成される。

【0078】

図 1 (a) は、最も単純な構成で、有機層が発光層 12 のみからなるものである。

【0079】

図 1 (b) と (c) は、有機層が 2 層からなり、それぞれ発光層 12 とホール輸送層 13 と、発光層 12 と電子輸送層 16 からなる。

【0080】

図 1 (d) は、有機層が 3 層からなりホール輸送層 13、発光層 12 および電子輸送層 16 からなるものである。

【0081】

図 1 (e) は、有機層が 4 層からなりホール輸送層 13、発光層 12、励起子拡散防止層 17 および電子輸送層 16 からなるものである。

【0082】

発光層 12 には、電子輸送性と発光特性を有するアルミキノリノール錯体など（代表例は、以下に示す Alq）が用いられる。

【0083】

発光層には、キャリア輸送材料中に本発明の発光性銅配位化合物を混入するゲストホストタイプや、その発光性銅配位化合物のみを 100% で用いる方法や、その発光性銅配位化合物が主成分で、少量の添加剤（キャリア輸送材料や結晶化防止材料など）を加えることもできる。さらに、ゲストホストタイプの中でも、ゲストに電子輸送性とホール輸送性の 2 つのキャリア輸送材料を用い、その中に発光性銅配位化合物を添加することもできる。従って、本発明の発光層は、性能の向上や生産性を考慮して、1 成分または 2 成分以上の材料から構成することができる。

【0084】

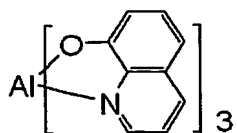
また、ホール輸送層 13 には、例えばトリフェニルアミン誘導体（代表例は、以下に示す α NPD）が主に用いられる。また高分子の場合、PVK が用いられる。PVK は、主にホール輸送性であり、PVK 自体が青色の EL 発光を示す。

【0085】

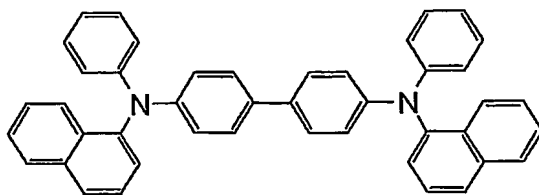
電子輸送層 16 としては、例えば、オキサジアゾール誘導体など、または、以下に示す Alq、Bphen や BCP を用いることができる。

【0086】

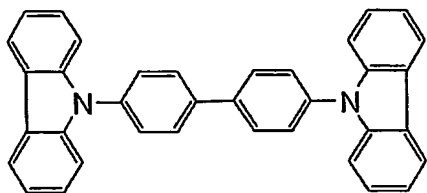
【化 21】



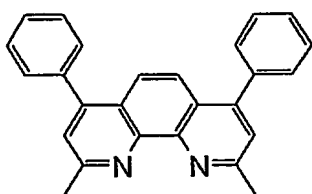
Alq



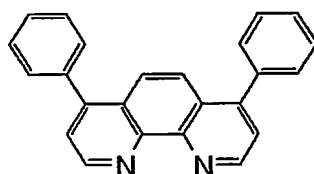
α-NPD



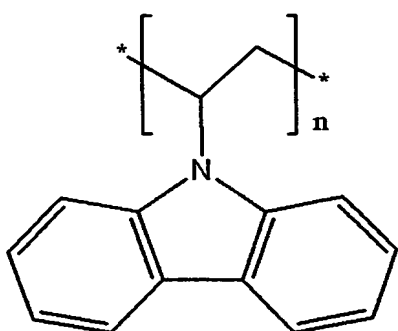
CBP



BCP



BPhen



PVK

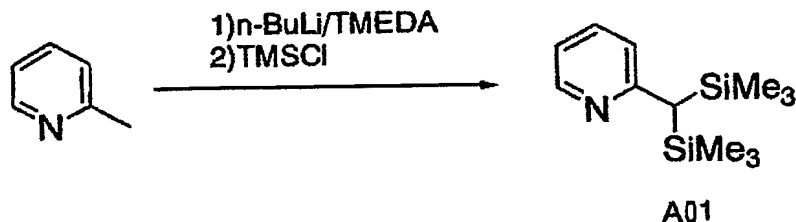
【実施例】

【0087】

<製造例1(例示化合物1001)の製造>

【0088】

【化22】

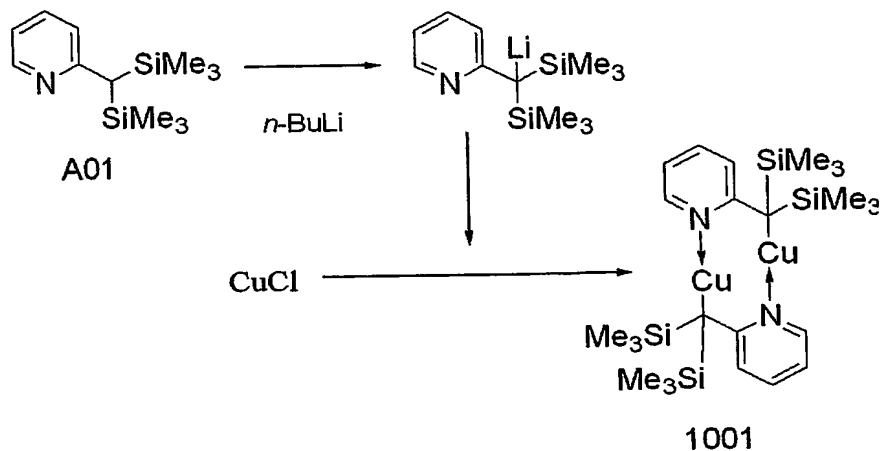


【0089】

1000 ml フラスコに TMEDA 32.6 g (281 mmol) をシクロヘキサン 150 ml に投入し、 -30°C に冷却した。この溶液に *n*-ブチルリチウム 345 ml (2.4 M ヘキサン溶液) をキャニラーを用いて滴下し、生成した懸濁液に 2-メチルピリジン 26.1 g (281 mmol) を滴下漏斗にて滴下した。その後、反応液を昇温し、室温で 10 分撹拌を行った。その後、再び -30°C まで冷却した後、塩化トリメチルシリル 91.5 g (843 mmol) を滴下漏斗にて滴下した。15 分撹拌後、室温まで昇温し、2 時間撹拌を行った。反応後、水にて処理を行い、ヘキサン (1 L \times 3) で抽出を行った。有機層を飽和食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムにて乾燥後、溶媒を留去し、粗精製物を得た。これをカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル/ヘキサン = 1/10) にて精製し、減圧蒸留にて化合物 A01 を 13.0 g (収率 19%) 得た。

【0090】

【化23】



【0091】

100 ml の 2 つ口フラスコに 2-(ビス(トリメチルシリル)メチル)ピリジン (化合物 A01) 952 mg (4 mmol), 完全に脱気された脱水テトラヒドロフラン 20 ml を入れ、窒素気流下 -20°C で撹拌しながら ノルマルブチルリチウム 2.5 ml (4 mmol, 1.6 M ヘキサン溶液) を滴下した。

【0092】

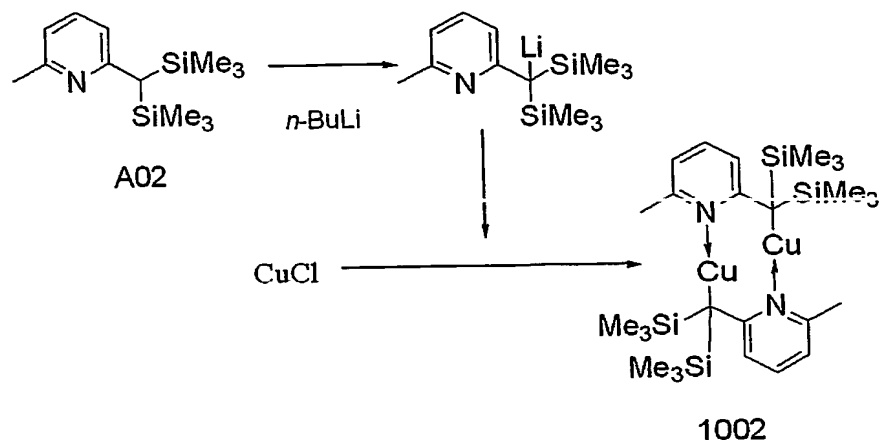
その後、室温まで徐々に昇温し、室温にした後、塩化銅 (I) 496 mg (4 mmol) を加えた後、15 分撹拌した。反応終了後、溶媒を窒素下にて留去を行い、反応物に脱水、脱気したヘキサンを 50 ml 加えて撹拌した後、窒素下にて不溶物の濾過を行った。濾液を窒素下にて濃縮を行った後、得られた固形物を昇華精製にて精製を行い、例示化合物 1001 を 350 mg (収率 29%) を得た。

【0093】

<製造例 2 (例示化合物 1002) の製造>

【0094】

【化 24】



【0095】

100 ml の 2 つ口フラスコに 2-(ビス-トリメチルシリル-メチル)-6-メチル-ピリジン (化合物 A02) 1006 mg (4 mmol), 完全に脱気された脱水テトラヒドロフラン 20 ml を入れ、窒素気流下 -20 度で攪拌しながらノルマルブチルリチウム 2.5 ml (4 mmol、1.6 M ヘキサン溶液) を滴下した。

【0096】

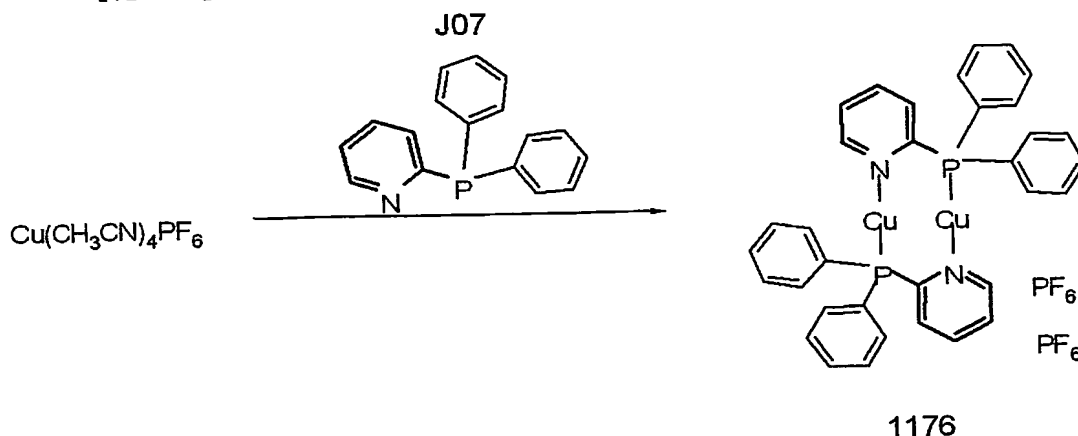
その後、室温まで徐々に昇温し、室温にした後、塩化銅 (I) 496 mg (4 mmol) を加えた後、15 分攪拌した。反応終了後、溶媒を窒素下にて留去を行い、反応物に脱水、脱気したヘキサンを 50 ml 加えて攪拌した後、窒素下にて不溶物の濾過を行った。濾液を窒素下にて濃縮を行った後、得られた固形物を昇華精製にて精製を行い、例示化合物 1002 を 390 mg (収率 31%) を得た。

【0097】

<製造例 3 (例示化合物 1176) の製造>

【0098】

【化 25】



【0099】

100 ml の 2 つ口フラスコにテトラキス (アセトニトリル) 銅 (I) ヘキサフルオロリン酸塩 186 mg (0.5 mmol), 脱水トルエン 20 ml を入れ、窒素気流下 2-ジフェニルフォスファニル-ピリジン (化合物 J07) 132 mg (0.5 mmol) を投入した。その後、1 時間、攪拌した。反応終了後、溶媒留去を行い、クロロホルム/メタノールにて再結晶を行い、例示化合物 1176 を 159 mg (収率 50%) を得た。

【0100】

<化合物の発光特性>

製造例 1～3 で製造した化合物の粉末状態での発光特性の測定を行った。結果を表 8 に示す。また、代表例として例示化合物 1001 の発光スペクトルを図 2 に示す。

【0101】

【表 8】

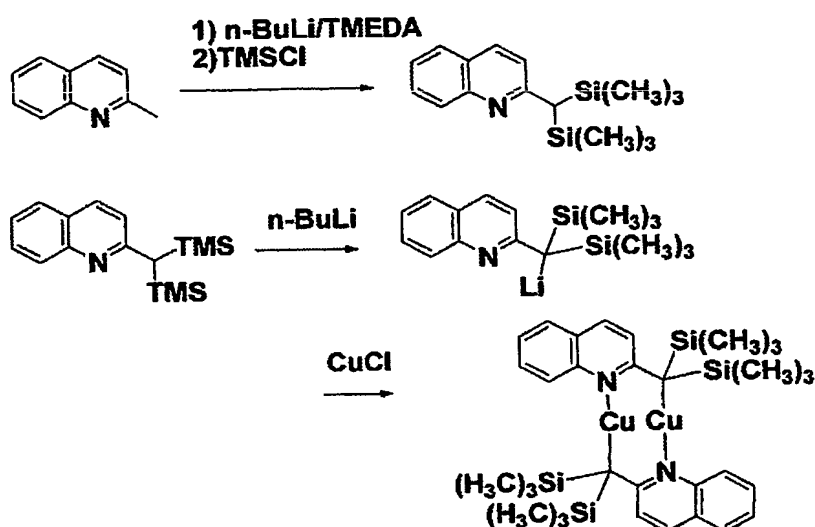
例示化合物	発光波長 (nm)	半値幅 (nm)
1001	519	67
1002	525	70
1176	514	91

【0102】

<製造例 4 (例示化合物 1078) の製造>

【0103】

【化 26】



【0104】

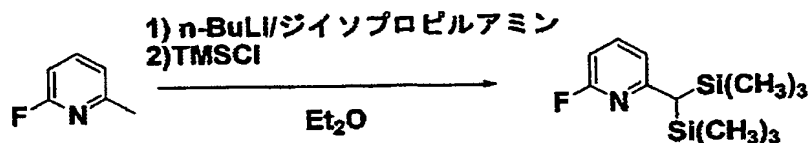
製造例 1 に示した方法と同様の合成法を用い、例示化合物 1078 を合成した (収率 10%)。化合物の同定には、元素分析及び X 線結晶解析を用いた。図 3 に、本化合物の固体状態での発光スペクトルを示す。発光ピーク波長は 577 nm・半値幅 91 nm の強い橙色発光が観測された。

【0105】

<製造例 5 (例示化合物 1007) の製造>

【0106】

【化 27】



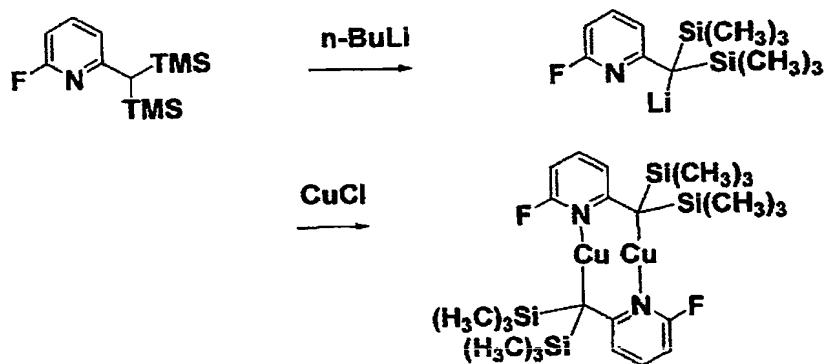
【0107】

300 ml 反応器にジイソプロピルアミン (14 ml, 99 mmol)、ジエチルエーテル (100 ml) を加えて -40℃ に冷却した。この溶液に $n\text{-ブチルリチウム}$ 2.44 M ヘキサン溶液 (41 ml, 99 mmol) を滴下した。この溶液を攪拌しながら 0℃ まで昇温後、-78℃ に冷却した後、2-フルオロ-6-メチルピリジン (5.0 g、45

mmol)を加えた。15分攪拌後、トリメチルシリルクロリド(12.6ml, 99mmol)をゆっくり滴下した後、昇温して室温で18時間攪拌した。この混合液に市水を加え、さらにヘキサン(150ml)を加えて有機層と水層を分けた後、水層をヘキサンで抽出し有機層を集め、飽和食塩水で洗浄しMgSO₄で乾燥後、この溶液を濃縮し淡褐色の液体である配位子を得た。

【0108】

【化28】



【0109】

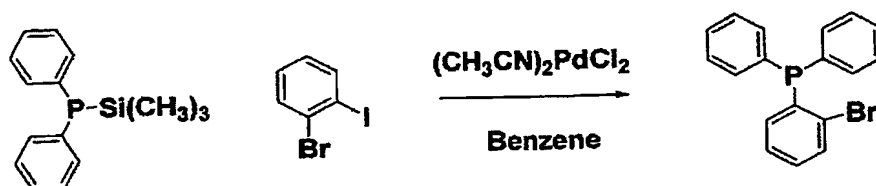
その後、製造例1と同様にして例示化合物1007を得た(収率20%)。化合物の同定には、元素分析及びX線結晶解析を用いた。図4に、本化合物の固体状態での発光スペクトルを示す。発光ピーク波長は504nm・半値幅55nmの強い緑色発光が観測された。

【0110】

<製造例6(例示化合物1182)の製造>

【0111】

【化29】

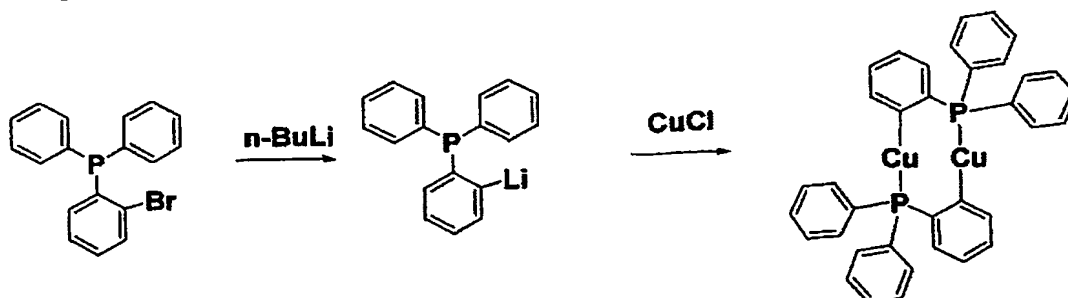


【0112】

ベンゼン溶媒中でトリメチルシリルジフェニルホスフィンと1-ヨード-2-ブロモベンゼンをパラジウム触媒存在下で反応させることにより配位子を得た。

【0113】

【化30】



【0114】

その後、製造例 1 と同様にして例示化合物 1182 を得た（収率 12 %）。化合物の同定には、元素分析及び X 線結晶解析を用いた。図 5 に、本化合物の固体状態での発光スペクトルを示す。発光ピーク波長は 705 nm の赤色発光が観測された。

【0115】

<実施例 1, 2>

本実施例では、素子構成として、図 1 (d) に示す有機層が 3 層の素子を使用した。

【0116】

ガラス基板（透明基板 15）上に 100 nm の ITO（透明電極 14）をパターンニングして、対向する電極面積が 3 mm² になるようにした。その ITO 基板上に、以下の有機層と電極層を 10⁻⁴ Pa の真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着し、連続製膜した。発光層 12 は 40 nm（実施例 1）、20 nm（実施例 2）の 2 種類を作製した。

ホール輸送層 13（40 nm）：化合物 FL1

発光層 12（40 nm, 20 nm）：CBP／例示化合物 1001（重量比 10 重量%）

電子輸送層 16（50 nm）：BPhen

金属電極層 1（1 nm）：KF

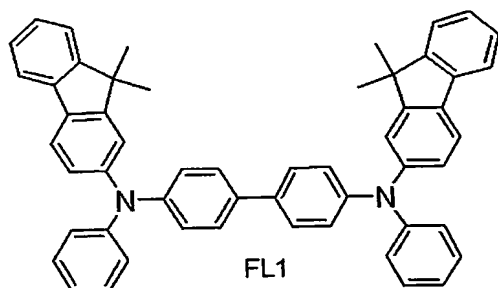
金属電極層 2（100 nm）：Al

【0117】

尚、化合物 FL1 の構造式を以下に示す。

【0118】

【化 31】



【0119】

<実施例 3>

本実施例では、素子構成として、図 1 (d) に示す有機層が 3 層の素子を使用した。

【0120】

実施例 1 と同様にして作製した ITO 基板上に、ホール輸送層 13 として、バイエル社製の PEDOT（有機 EL 用）を 40 nm の膜厚に 1000 rpm（20 秒）でスピニングコートで塗布し、120℃の真空チャンバーで 1 時間乾燥した。

【0121】

その上に、以下の溶液を用いて、窒素雰囲気下で 2000 rpm、20 秒間でスピニングコートすることで、50 nm の膜厚の発光層 12 を形成し、ホール輸送層 13 製膜時と同じ条件で乾燥した。

脱水クロロベンゼン：10 g

ポリビニルカルバゾール（平均分子量 9600）：92 mg

例示化合物 1001：8 mg

【0122】

この基板を真空蒸着チャンバーに装着して、電子輸送層 16 として、BPhen を 40 nm の膜厚に真空蒸着製膜した。

【0123】

次に、以下のような構成の陰極（金属電極 11）を形成した。

金属電極層 1（15 nm）：AlLi 合金（Li 含有量 1.8 重量%）

金属電極層 2（100 nm）：Al

【0124】

<素子の特性>

金属電極11をマイナス、透明電極14をプラスにしてDC電圧を印加して素子特性を評価した。

【0125】

電圧電流特性は、良好な整流性を示した。発光スペクトルと発光強度は、トプコン社製、スペクトル測定機SR1及びBM7で測定した。電圧印加時の電流値は、ヒューレッドパカード社製の4140Bd測定した。発光輝度と電流測定値から、発光効率 cd/A を計算した。結果を表9に示す。

【0126】

【表9】

実施例	発光波長(nm)	300cd		600cd	
		cd/A	lm/w	cd/A	Lm/W
1	535	20.7	10.1	18.1	9.2
2	535	24.9	17.8	21.4	14.5
3	540	11.5	5.2	10.1	4.3

【0127】

EL発光は、300、600 cd/cm^2 で発光させた時、良好な発光を示した。

【0128】

実施例1において、外部量子効率 η_{ext} は7.5%であり、三重項励起状態を経由した発光の利点を生かした高効率発光素子を得ることができた。また、実施例1及び2の素子を100時間通電してEL発光をさせた時、安定な発光が得られることを確認した。

【0129】

<実施例4, 5>

発光層の例示化合物1001の濃度を50重量%（実施例4）、100重量%、つまり例示化合物1001のみ（実施例5）とした以外は、実施例2と同様にして素子を作成した。600 cd/m^2 の輝度のときの効率を表10に示す。

【0130】

【表10】

	発光波長 (nm)	cd/A	lm/W
実施例4	540	19.3	13.2
実施例5	550	19.0	12.0

【0131】

実施例2（発光層の例示化合物1001の濃度が10重量%のもの）と比較して同等の効率 η_{ext} が得られていることから、例示化合物1001は濃度を高くしても効率 η_{ext} が落ちることがない濃度消光が抑制された発光材料であることが判る。

【0132】

尚、発光は300 cd/m^2 で連続発光させても安定な発光を示した。

【0133】

<実施例6~8>

例示化合物1001に替えて例示化合物1007を用いた以外は実施例1、2、5と同様にして素子を作成した。600 cd/m^2 の輝度のときの効率 η_{ext} を表11に示す。

【0134】

【表 11】

	発光波長 (nm)	cd/A	lm/W
実施例6	505	10.2	6.8
実施例7	505	15.0	11.0
実施例8	515	12.0	8.2

【0135】

実施例 6, 7 の素子は高効率発光を示し、例示化合物 1007 が優れた発光ドーパントであることが判る。また、例示化合物 1007 の 100% 膜の発光層を用いた実施例 8 の素子でも良好な効率が得られていることから、例示化合物 1007 は濃度消光が抑制された発光材料であることが判る。

【0136】

尚、発光は 300 cd/m^2 で連続発光させても安定な発光を示した。

【0137】

<実施例 9>

例示化合物 1001 を例示化合物 1176 に変更した以外は実施例 3 と同様にして素子を作成した。 600 cd/m^2 の輝度のときの効率を表 12 に示す。

【0138】

【表 12】

	発光波長 (nm)	cd/A	lm/W
実施例9	520	4.3	2.0

【0139】

高効率発光が確認され、また 300 cd/m^2 で連続発光させても安定な発光を示した。

【図面の簡単な説明】

【0140】

【図 1】 本発明の発光素子の一例を示す断面図である。

【図 2】 例示化合物 1001 の発光スペクトルを示す図である。

【図 3】 例示化合物 1078 の発光スペクトルを示す図である。

【図 4】 例示化合物 1007 の発光スペクトルを示す図である。

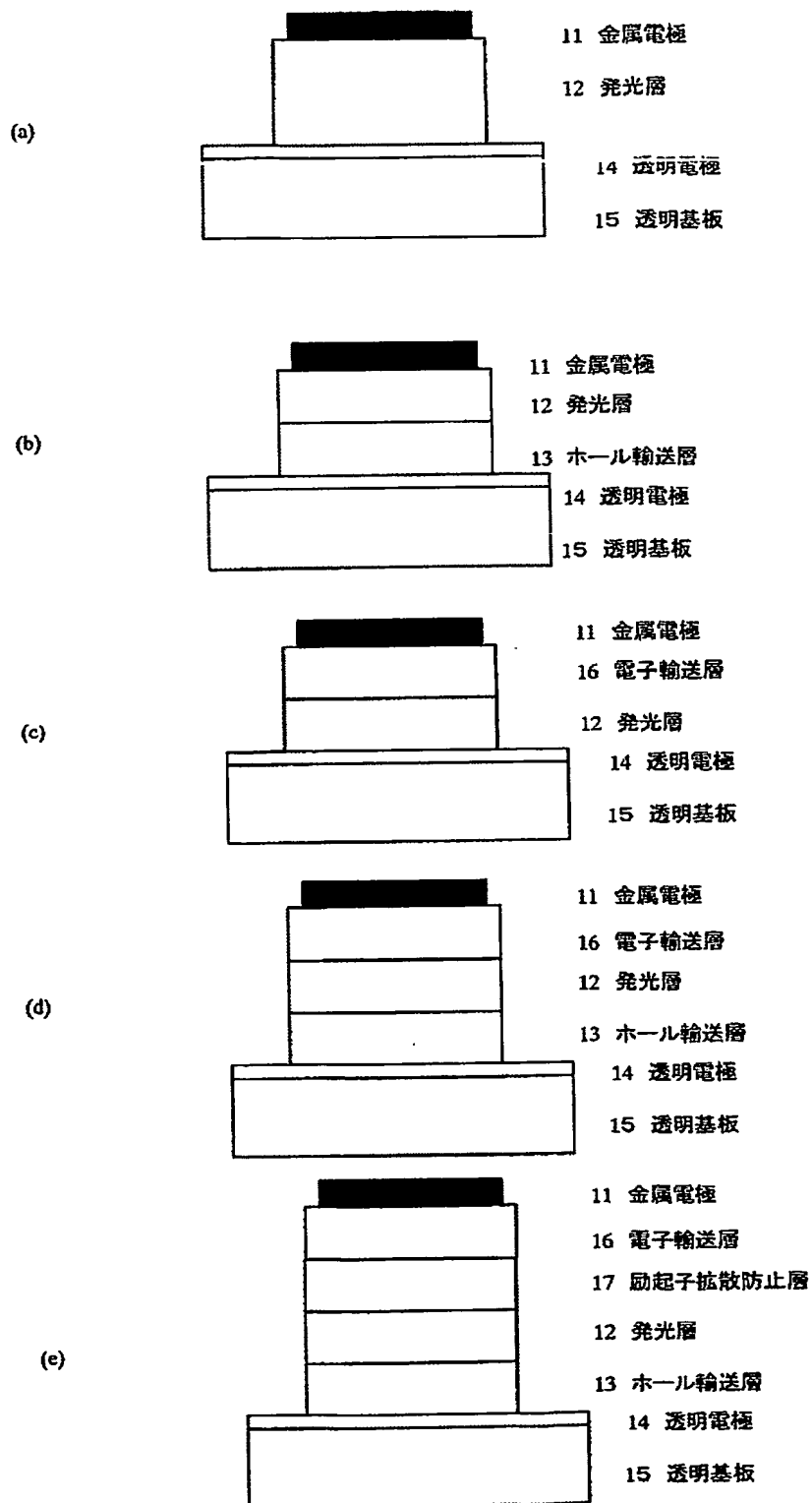
【図 5】 例示化合物 1182 の発光スペクトルを示す図である。

【符号の説明】

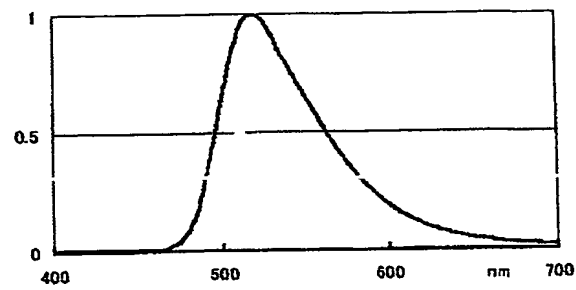
【0141】

- 11 金属電極
- 12 発光層
- 13 ホール輸送層
- 14 透明電極
- 15 透明基板
- 16 電子輸送層
- 17 励起子拡散防止層

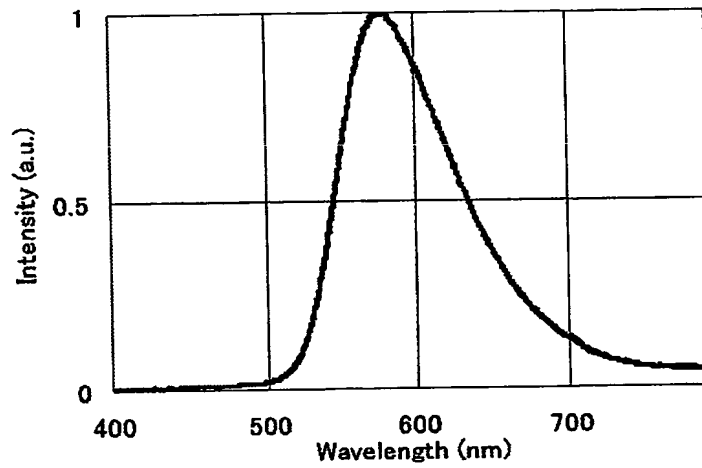
【書類名】図面
【図 1】



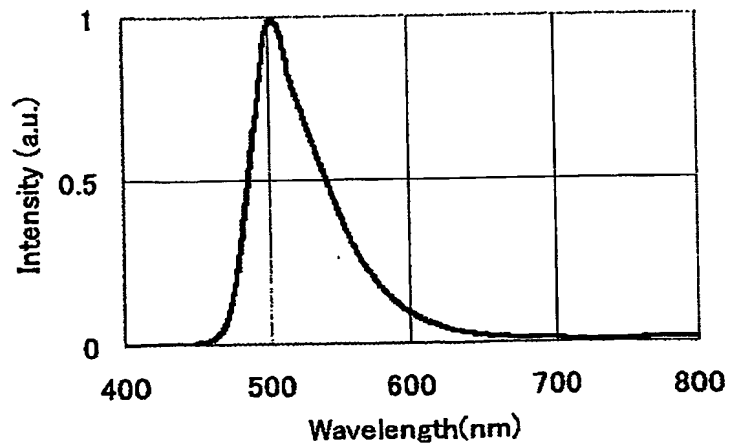
【図 2】



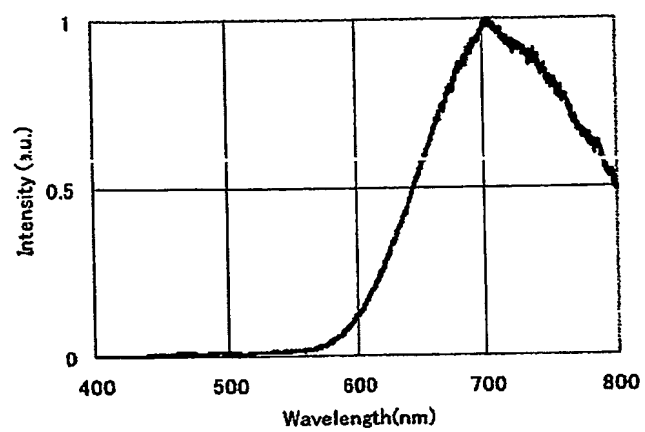
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

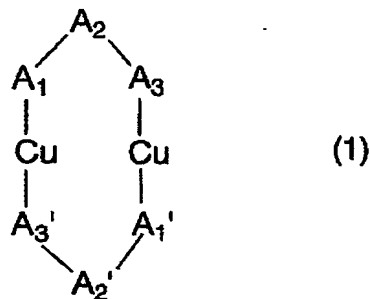
【要約】

【課題】 高発光効率・高安定性・低コストである発光材料を用いた発光素子を提供する

。

【解決手段】 下記一般式(1)で示される部分構造式を有する2核の銅配位化合物を発光材料として用いる発光素子。

【化1】



[式中、Cuは銅イオンであり、A₁～A₃とA₁'～A₃'は窒素、炭素、りん原子から選ばれる。]

【選択図】

図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-298501
受付番号	50401743360
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成16年10月18日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000001007
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名又は名称】	キャノン株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100096828
【住所又は居所】	東京都千代田区有楽町1丁目4番1号 三信ビル 229号室
【氏名又は名称】	渡辺 敬介

【選任した代理人】

【識別番号】	100110870
【住所又は居所】	東京都千代田区有楽町1丁目4番1号 三信ビル 229号室
【氏名又は名称】	山口 芳広

特願 2 0 0 4 - 2 9 8 5 0 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 0 0 7]

i. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名 キヤノン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.